

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jasmina Stjepanović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

JASMINA STJEPANOVIĆ

ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE DJELOTVORNOSTI
KOMPOZITA POLIPIROL/TITANIJEV DIOKSID PRI
VIDLJIVOM SVJETLU

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT

Zagreb, srpanj 2017.

Pri izradi ovog rada stekla sam različita nova znanja i lijepa iskustva te bi se za to zahvalila svim osobama koje su bile dio toga.

Prvenstveno se ovom prilikom zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Ljerki Kratofil Krehula koju iznimno cijenim i kao stručnjaka i kao osobu. Hvala Vam što ste uvijek našli vremena i imali strpljenja za sva pitanja prilikom izrade diplomskog rada. Također, hvala Vam na stručnim savjetima, potpori, povjerenju, pristupačnosti i prijateljskom okruženju.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na velikom strpljenju, suradnji i ugodnom boravku na Zavodu i kolegici Vanji Gilja, mag. ing. oecoing, na pomoći i strpljenju pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Najveća zahvala ide mojoj obitelji, a posebno mojim roditeljima, Vesni i Jasminu te sestri Tatjani na ljubavi, podršci, razumijevanju, strpljenju i bezuvjetnoj vjeri u moj uspjeh. Zbog njih sam tu gdje jesam, zato najveće zasluge pripisujem upravo njima.

Jedno veliko hvala dugujem dečku Robertu i svim mojim prijateljima na nesebičnom razumijevanju, ljubavi i podršci kroz sve godine studiranja.

ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE DJELOTVORNOSTI KOMPOZITA POLIPIROL/TITANIJEV DIOKSID PRI VIDLJIVOM SVJETLU

SAŽETAK

U radu je provedena sinteza i karakterizacija kompozita polipirol/titanijev dioksid (PPy/TiO₂). Kompoziti su sintetizirani reakcijama polimerizacije monomera pirola u prisutnosti TiO₂ različite duljine trajanja (90, 180 i 270 minuta).

Cilj ovog rada razvoj je polimernih kompozita polipirol/titanijev dioksid (PPy/TiO₂) s proširenim fotokatalitičkim djelovanjem, pomaknutim k vidljivom području UV/Vis spektra Sunčeva zračenja, koji bi mogli poslužiti kao fotokatalizatori za razgradnju organskih onečišćenja u otpadnim vodama. Djelotvornost vodljivih polimernih kompozitnih fotokatalizatora PPy/TiO₂ ispitana je tijekom fotokatalitičke razgradnje bojila Acid Blue 25 na UV-A svjetlu i simuliranom Sunčevom zračenju. Metode koje su korištene za karakterizaciju kompozita PPy/TiO₂ bile su: FTIR spektroskopija, UV/Vis spektroskopija, termogravimetrijska analiza (TGA), pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i transmisijaska elektronska mikroskopija (TEM). Također, uzorcima je određena elektrovodljivost i ukupni sadržaj organskog ugljika (TOC).

Iz rezultata je vidljivo da se naučinkovitijim, u procesu razgradnje bojila Acid Blue 25, pokazao uzorak kompozita PPy/TiO₂ sintetiziran 270 minuta.

KLJUČNE RIJEČI

- Fotokatalitičko djelovanje
- Kompoziti
- Polipirol
- Titanijev dioksid

THE STUDY OF PHOTOCATALYTIC EFFICIENCY OF POLYPYRROLE/TITANIUM DIOXIDE COMPOSITES UNDER VISIBLE LIGHT

SUMMARY

This work involves a synthesis and characterization of polypyrrole/titanium dioxide (PPy/TiO₂) composites. Composites synthesis was carried out during a process of monomer pyrrole polymerization in the presence of TiO₂ with different duration of polymerization reaction (90, 180 and 270 min).

The aim of the study is a development of polymer composites of polypyrrole/titanium dioxide (PPy/TiO₂) with expanded photocatalytic activity, towards the visible region of UV/Vis spectrum of solar radiation, which could be used as photocatalysts for degradation of organic impurities in wastewater. The efficiency of conductive polymer composite photocatalyst PPy/TiO₂ was tested during photocatalytic degradation of dye Acid Blue 25 under UV-A light and simulated solar radiation. Methods that have been used for characterization of PPy/TiO₂ composites were: FTIR spectroscopy, UV/Vis spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The electroconductivity and total organic carbon content (TOC) of the samples were also determined.

According to the results, the most effective composite in the process of Acid Blue 25 degradation is PPy/TiO₂ synthesized for 270 min.

KEY WORDS

- Composites
- Photocatalytic activity
- Polypyrrole
- Titanium dioxide

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. POLIMERNI MATERIJALI	3
2.1.1. Vodljivi polimeri	5
2.1.1.1. Polipirrol	8
2.1.2. Polimerni kompoziti.....	11
2.2. FOTOKATALIZA.....	14
2.2.1. Fotokatalizatori	16
2.2.1.1. Titanijev dioksid.....	17
2.3. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA	21
2.3.1. FTIR spektroskopija.....	21
2.3.2. UV/Vis spektroskopija.....	23
2.3.3. Termogravimetrijska analiza.....	24
2.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija.....	25
2.3.5. Transmisijska elektronska mikroskopija	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO	27
3.1. MATERIJALI.....	27
3.2. PRIPREMA UZORAKA	28
3.3. KARAKTERIZACIJA UZORAKA	28
3.3.1. FTIR spektroskopija.....	28
3.3.2. UV/Vis spektroskopija.....	29
3.3.3. Termogravimetrijska analiza.....	29
3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija.....	29
3.3.5. Transmisijska elektronska mikroskopija	30
3.3.6. Određivanje elektrovodljivosti	30
3.4. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI	31
3.4.1. Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika	31
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	32
4.1. FTIR spektroskopija	32
4.2. UV-Vis spektroskopija	33
4.3. Termogravimetrijska analiza	34

4.4. Pretražna elektronska mikroskopija	39
4.5. Transmisijaska elektronska mikroskopija	41
4.6. Određivanje fotokatalitičke aktivnosti	42
4.7. Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika	45
4.8. Određivanje elektrovodljivosti	46
5. ZAKLJUČCI	48
6. SIMBOLI	49
7. LITERATURA	53
8. ŽIVOTOPIS.....	56

1. UVOD

Razvoj naselja i povećanje standarda života rezultiraju zagađenjem okoline, a među najteže oblike zagađenje svakako ubrajamo i zagađenje voda. Onečišćene vode imaju veliki utjecaj na život cjelokupnog ekosustava jer utječu negativno na biljni i životinjski svijet te na zdravlje ljudi. Posebnu opasnost za okoliš predstavljaju komunalne i industrijske vode budući da su opterećene velikim brojem različitih opasnih tvari. Neki od najzastupljenijih onečišćivala prisutnih u različitim industrijskim otpadnim vodama su fenoli, benzeni, organometalni spojevi, ali i neki kompleksniji spojevi kao što su bojila, herbicidi, pesticidi itd. Zbog toga je kvaliteta otpadnih voda kao i maksimalno dozvoljene količine opasnih i toksičnih tvari u otpadnim vodama regulirana zakonskim propisima. Stoga se, za pročišćavanje otpadnih voda, kako bi se smanjile količine opasnih i toksičnih spojeva, u industrijskim vodama primjenjuju različite metode pročišćavanja; fizičke, kemijske i biološke. Zato je pročišćavanje otpadne vode već desetljećima nužnost koja daje poticaj istraživanju i razvoju novih tehnologija obrade. Heterogeni fotokatalizatori su poluvodiči koji se pobuđuju i potiču proces degradacije organskih tvari uslijed aktivacije UV zračenjem (UV-A područje, valnih duljina $320 < \lambda < 400$ nm). Jedan od najprimjenjivanih heterogenih fotokatalizatora je titanijev dioksid (TiO_2) koji je odličan poluvodički fotokatalizator u UV-A području, dobrih svojstva; inertan, kemijski stabilan, netoksičan, lako dostupan zbog niske cijene. Nedostatak TiO_2 je što se ne aktivira apsorpcijom vidljivog dijela spektra. Stoga se danas intenzivno istražuju procesi fotokatalize s TiO_2 fotokatalizatorom koji za svoju aktivaciju koristi vidljivi dio spektra Sunčeva zračenja. Aktivaciju TiO_2 Sunčevim zračenjem moguće je postići njegovim dopiranjem različitim metalnim ionima kao i modificiranjem morfoloških i kristalografskih svojstava te njegovom imobilizacijom na različite podloge/nosače. Kako je TiO_2 fotokatalizator prah nanodimenzija dolazi do agregacije nanočestica čime se smanjuje njegova ukupna površina, a time ujedno i broj aktivnih mjesta.

Cilj ovog rada razvoj je polimernih kompozita polipirrol/titanijev dioksid (PPy/ TiO_2) s proširenim fotokatalitičkim djelovanjem, pomaknutim k vidljivom području UV/Vis spektra Sunčeva zračenja s mogućom primjenom u fotokatalitičkom procesu razgradnje bojila AB25 koje je u radu korišteno kao modelno onečišćenje vode. Razlog tome je da bi se moglo doprinijeti napretku tehnologija za pročišćavanje voda. Prisutnost vodljivog polimera (u ovom slučaju polipirola) omogućuje aktiviranje katalizatora TiO_2 koji je inače aktivan samo na ultraljubičastom (UV) svjetlu. Naime, apsorpcijom vidljivog dijela svjetla vodljivi polimer

aktivira i predaje elektron u vodljivu vrpcu TiO_2 . Ovako započinje proces nastajanja hidroksilnih radikala koji zatim pokreću proces razgradnje organskog onečišćenja.

2. OPĆI DIO

2.1. POLIMERNI MATERIJALI

Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekulskih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna, tako da su i njihove dimenzije također vrlo velike, promjera 10 do 1000 nm, pa ulaze u područje koloidnog razdjeljenja tvari. Velika većina makromolekula sastavljena je od istovrnih ponavljajućih jedinica pa se tada nazivaju polimerima. Naziv *polimer* grčkog je podrijetla, nastao od dvije riječi, *poli* (mnogo) i *meros* (dio), a prvi puta ga je uporabio švedski kemičar Jons Jakob Berzelius još 1833. godine, nazvavši tako kemijske spojeve koji imaju jednake sastave, a razlikuju se veličinom molekulske mase. Danas se pod pojmom polimer podrazumijevaju sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule¹. Od organskih spojeva u prirodi, to su prirodni kaučuk i prirodne smole, celuloza, lignin, polisaharidi, škrob, bjelančevine i nukleinske kiseline. Zbog makromolekulne strukture polimera, potrebno je produbljeno poznavanje svojstava polimera i njihove ovisnosti o strukturi. Struktura polimernih tvorevina izravno ovisi o postupcima i uvjetima njihove proizvodnje. Stoga je nužno uočiti povezanost strukture i proizvodnje polimernih tvorevina².

Polimerne tvari se mogu podijeliti na više načina i skupina:

1. *Prema podrijetlu*

A. Prirodni polimeri: celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk i biopolimeri

B. Sintetski polimeri

a) prema reakcijskom mehanizmu nastajanja:

- stupnjeviti (postupni, kondenzacijski)
- lančani (adicijski)

b) prema vrsti ponavljanih jedinica

- homopolimeri (jedna vrsta ponavljanih jedinica)
- kopolimeri (dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica)

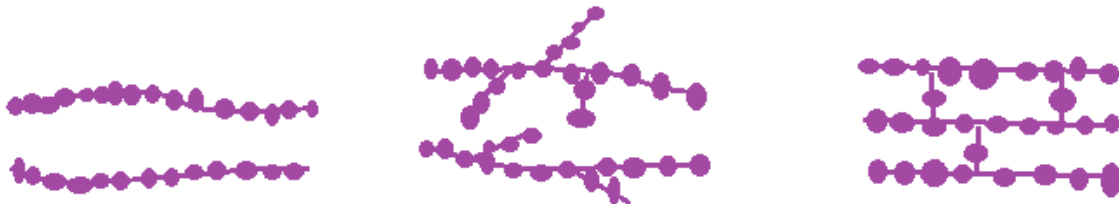
c) prema oblicima makromolekula

- linearne, granate, umrežene (slika 1.)

2. *Prema primjenskim svojstvima*

- poliplasti (plastični materijali): plastomeri (termoplastične mase) i duromeri (termoreaktivne plastične mase)
- elastomeri

- vlakna
- izmjenjivači, poboljšivači viskoznosti, membrane, elektrovodljivi polimeri, senzori, monitori itd¹.



Slika 1. Shematski prikaz linearnih makromolekula, razgranatih i umreženih makromolekula³

Osnovno svojstvo elastomera je elastičnost zbog čega se nakon djelovanja deformacije vraćaju u prvobitni oblik. Poliplasti se dijele na termoplaste i termosete, a glavna karakteristika je trajna (plastična) deformacija. S obzirom na strukturnu građu lanca, razlikuju se umreženi i neumreženi polimeri. Kod umreženih polimera, polimerni lanci međusobno su povezani kemijskim vezama u trodimenzionalnu mrežu dok je za neumrežene polimere karakterističan linearan, razgranat, cijepljeni ili kopolimerni lanac. Raspored i veličina bočnih lanaca određuju svojstva makromolekule. Ako su bočni lanci kratki u usporedbi s glavnim lancem, makromolekula zadržava većinu svojstava linearne makromolekule što se gubi kad je ukupna duljina grana veća od duljine glavnog lanca³.

Fizička stanja polimera posljedica su gibanja jedinica, segmenata ili čitavih makromolekula zbog djelovanja topline. Sukladno tome, ovisno o temperaturi, moguća su tri fizička stanja polimera:

- **staklasto, kristalno** - ne postoji pokretljivost ni segmenata niti čitavih makromolekula, moguće je samo vibracijsko gibanje atoma oko ravnotežnog položaja
- **viskoelastično, gumasto** - polimerni lanac postaje fleksibilan što rezultira promjenom konformacije makromolekule
- **viskofluidno, kapljevito** - zbog povećanog toplinskog utjecaja moguća su velika gibanja segmenata i makromolekula

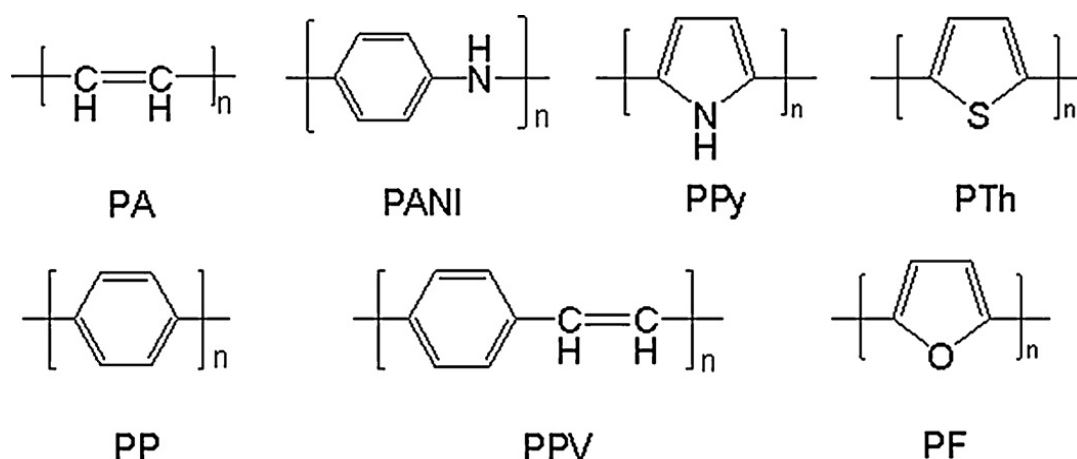
Staklasto i viskoelastično fizičko stanje odgovaraju čvrstom dok viskofluidno stanje odgovara kapljevitom faznom stanju. Prijelazi između stanja mogući su pri odgovarajućoj temperaturi koja ovisi o konfiguraciji, konformaciji i međudjelovanju molekula³.

Jedno od svojstava polimera koje ima najveći utjecaj na primjenska svojstva njihove su molekulske mase. Mehanička svojstva kao i druga primjenska svojstva (indeks viskoznosti, toplinska postojanost, rastezna i udarna čvrstoća) polimernih materijala znatno ovise o molekulskoj masi polimera. Posebnost polimernih svojstava posljedica je veličina makromolekula. Promjene u obliku i širini raspodjele molekulskih masa izravno se odražavaju na makroskopska svojstva polimera⁴.

2.1.1. Vodljivi polimeri

Polimeri su se oduvijek smatrali izolatorima električne struje te je tek prije 15-ak godina započeo intenzivan razvoj vodljivih polimera. Do sada je razvoj vodljivih polimera toliko napredovao da postoji više od 25 vrsta takvih sustava. Glavni cilj istraživanja vodljivih polimera, na samom početku, bio je razumijevanje fundamentalnih procesa u njima dok je u današnje vrijeme glavni cilj njihova istraživanja tehnološka primjena⁵.

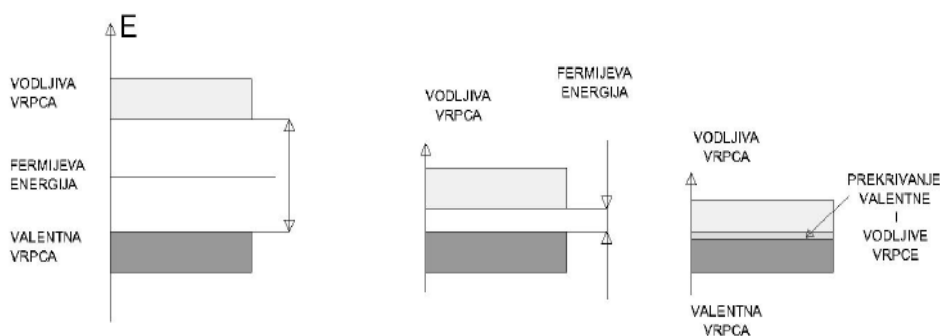
Vodljivi polimeri po svojoj su strukturi dopirani polimeri s alternirajućim (konjugiranim) dvostrukim vezama. Mnogi vodljivi polimeri bili su poznati u nevodljivom obliku prije nego što je bila otkrivena njihova vodljivost i druge osobine od interesa za primjenu. Neki su bili poznati i u vodljivom obliku, ali nisu bili dobro okarakterizirani i nije se puno pažnje posvetilo njihovoj vodljivosti. Prvi vodljivi polimer otkriven je 80-ih godina 20. stoljeća od strane znanstvenika A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid i H. Shirakawa. Početna istraživanja vodljivih polimera bila su potaknuta opažanjem vodljivosti poliacetilena, polimera kojem se vodljivost povećava prilikom oksidacije jodom. No, zbog svoje nestabilnosti na zraku i zahtjevnog procesa sinteze, poliacetilen ne pogoduje tehničkoj primjeni što dovodi do daljnjih istraživanja na ovom području. Naime, otkriće da se poliacetilen može oksidirati ili reducirati i simultano dopirati različitim dopantima dovelo je do razvoja novih organskih polimera koji provode električnu struju i to čak do razine vodljivosti metala. Za otkriće i razvoj vodljivih polimera dodijeljena je 2000. god. Nobelova nagrada znanstvenicima ključnim za ovo otkriće^{5,6}.



Slika 2. Prikaz vodljivih polimera⁷

Tvari možemo podijeliti u tri kategorije, ovisno o njihovoj vodljivosti na sobnoj temperaturi, a to su izolatori, poluvodiči i vodiči.

Preklapanje pojedinih elektronskih stanja u materijalu proizvodi elektronske vrpce. Tako se valentni elektroni preklapaju tvoreći valentne vrpce dok elektronski nivoi iznad ovog daju vodljivu vrpcu. Elektronske vrpce obično su odijeljene tzv. „zabranjenim zonama“. Zabranjene zone ne sadrže dopuštene energijske nivoe i elektroni ne mogu postojati u toj zoni. Energija zabranjene zone tolika je da priječi slobodan prijelaz elektrona iz energijski niže vrpce u energijski višu^{6,8}. Međutim, konjugirani su polimeri u čistom stanju izolatori ili poluvodiči jer nemaju slobodne nositelje naboja. Vodljivost zapravo proizlazi iz nekoliko faktora. Njihov elektronski spektar sastoji se od potpuno popunjene valentne vrpce i potpuno prazne vodljive vrpce između kojih se nalazi zabranjena zona kao što je prikazano na sljedećoj slici (slika 3.). Hoće li materijal biti izolator, poluvodič ili vodič, ovisi o broju elektrona u vodljivoj vrpci, tj. o položaju Fermijeve energije.



Slika 3. Prikaz elektronskih vrpca izolatora, poluvodiča i metala

Da bi došlo do vodljivosti kovencionalnih, anorganskih, poluvodiča, elektron mora biti pobuđen iz valentne u vodljivu vrpcu. Tako toplinska pobuda kod sobne temperature dovodi do vodljivosti mnogih anorganskih poluvodiča. Vodljivi polimeri su u odgovarajućem oksidiranom ili reduciranom stanju vodiči kao rezultat njihove jedinstvene, razvučene, π -konjugacije. Preklopljene π -orbitale tvore valentnu vrpcu, a π^* -orbitale tvore vodljivu vrpcu. Kod većine vodljivih polimera zabranjena energetska zona je veća od 1 eV. Izostanak zabranjene zone dovodi do preklapanja valentne i vodljive vrpce što je karakteristika metalne vodljivosti.

Kemijskom ili elektrokemijskom oksidacijom vodljivih polimera uklanjaju se elektroni iz valentne vrpce, što dovodi do prisustva naboja na vodljivom polimeru. Taj naboj je strogo delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinki u polimeru i uzrokuje relaksaciju geometrije polimera u oblik koji je najstabilniji. Naboj se može donirati u vodljivu vrpcu i procesom redukcije vodljivog polimera. Oksidacija uzrokuje stvaranje pozitivnog naboja na polimeru, a uz pripadajući anion postiže se elektroneutralnost. Slično tome redukcija uzrokuje stvaranje negativnog naboja na polimeru koji je povezan s pripadajućim kationima. Slijedeće jednačbe (1-2) prikazuju ovaj proces na primjerima polipirola i poliacetilena, M^+ i A^- su kation i anion:



Oba ova procesa omogućavaju vodljivost kod vodljivih polimera. Zbog analogije s nečistoćama koje uzrokuju povećanje vodljivosti kod anorganskih poluvodiča kao što su silicij ili CdSe, oksidacija vodljivih polimera uz anione ili redukcija uz katione nazvana je dopiranje. U slučaju oksidacije polimera proces se naziva p-doping a u slučaju redukcije polimera proces se naziva n-dping. Anioni odnosno kationi (protuioni) su nazvani dopanti. Dopanti se mogu ugraditi u polimer tijekom sinteze ili se mogu ugraditi naknadno. Oni mogu biti anioni ili kationi, pr. ClO_4^- , Na^+ ili veća polimerna čestica kao što su polielektroliti (poli(stiren-sulfonska kiselina) i poli(vinil-sulfonska kiselina)). Radikal-ion koji nastaje delokaliziran je preko određenog dijela polimernog lanca čime se stvara strukturni defekt koji ima spin i pozitivni naboj, a naziva se *polaron* odnosno elektron ili šupljina lokalizirana u deformiranom području kristalne rešetke. Daljnjom oksidacijom polaron se može oksidirati u dikation nazvan *bipolaron*. Istovremeno s

oksidacijom, odnosno redukcijom, događa se ugradnja odgovarajućeg protuiona radi postizanja ukupne električne neutralnosti polimera^{6,9}.

Vodljivi polimeri upotrebljavaju se kao antistatički agensi, kao štitovi od nepoželjnog elektromagnetskog zračenja, za obnovljive baterije, za prozore koji štite od sunčevog svjetla, za diode koje emitiraju svjetlo, kao katalizatori, za sunčeve ćelije, za elektronske zaslone, za proizvodnju optičkih vlakana ili kao dozatori lijekova nakon unosa u organizam. Velika prednost vodljivih polimera su njihova kemijska, električna i fizikalna svojstva koja se mogu prilagoditi određenoj primjeni¹⁰.

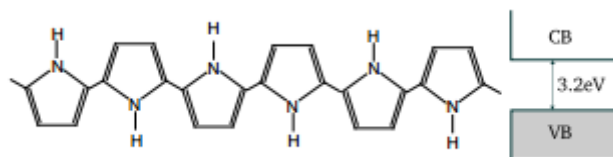
2.1.1.1. Polipirol

Polipirol (PPy) bio je poznat kao vodljivo pirolno crnilo koje je nastajalo spontano na stijenkama posude u kojoj se nalazio pirol (1973. godina), dok je njegova kemijska polimerizacija detaljnije proučavana još 1916. godine⁶. Poliacetilen je u početku bio najproučavaniji vodljivi polimer sa znanstvenog i praktičnog stajališta. Međutim, zbog kemijske nestabilnosti na zraku, zanimanje za poliacetilen bilo je ograničeno na znanstvene aspekte. Daljnji pomak tom radu dao je Diaz koji je detaljnije objasnio elektrokemijsku polimerizaciju pirola koju je već prije opisao dall'Olio⁹.

Svojstva polipirola:

- dobra kemijska stabilnost u vodi i na zraku
- dobra vodljivost u fiziološkim uvjetima
- biokompatibilnost: u strukturu se mogu ugraditi određene bioaktivne molekule kako bi se poboljšala njegova biokompatibilnost
- mogućnost sinteze pri sobnoj temperaturi u različitim vrstama otapala (uključujući i vodu)
- jednom sintetiziran, PPy vrlo je težak u daljnjem procesu prerade pošto ga njegova molekularna struktura ne čini termoplastičnim, mehanički je krut, krhak i netopljiv nakon sinteze
- podražljivost na različite stimulacije što olakšava dinamičku kontrolu njegovih svojstava promjenom električnog potencijala

- može se postići visoka specifična površina materijala s različitom poroznošću ^{9,11}
- u nedopiranom stanju polipirrol je loš električni vodič s energetsom barijerom od 3.2 eV između vodljive vrpce (CB) i valentne vrpce (VB) (slika 4.)⁸



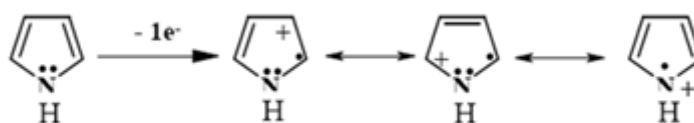
Slika 4. Nedopirano stanje polipirirola

Dvije metode za sintezu polipirirola su kemijska i elektrokemijska polimerizacija. U oba slučaja, istovremeno se zbiva oksidacija monomera, polimerizacija i dopiranje polimera.

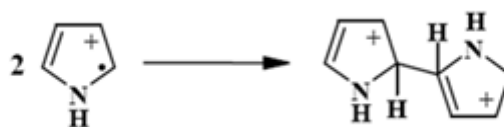
Kemijskom polimerizacijom oksidacija se provodi uz pomoć oksidacijskog sredstva kao što je npr. FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Dobivaju se polimeri u obliku amorfne prašine, a elektrokemijskom polimerizacijom nastaje polimerni sloj na anodi. Prednost ovakvog načina sinteze je što se može primijeniti na proizvodnju svih vodljivih polimera, a nedostatak je niža provodljivost takvih polimera. Provodljivost polimera dobivenih kemijskom sintezom iznimno ovisi o odabiru i čistoći otapala, koncentraciji reagensa, izboru oksidansa, vremenu reakcije, temperaturi, brzini miješanja itd. Ovakav način sinteze nepouzdan je te je teško dobiti vodljive polimere ponovljivih svojstava^{12,13}.

Pri kemijskoj sintezi polipirirola monomer pirrol potrebno je oksidirati da bi nastao kationski radikal (slika 5.a) koji reagira s neutralnim monomerom (slika 5.b). Reakcija je popraćena reakcijama deprotonacije i oksidacije (slika 5.c) pri čemu nastaje dimer (oligomer dvaju monomera).

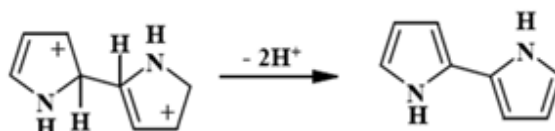
a) Oksidacija monomera pri čemu nastaje radikal kation:



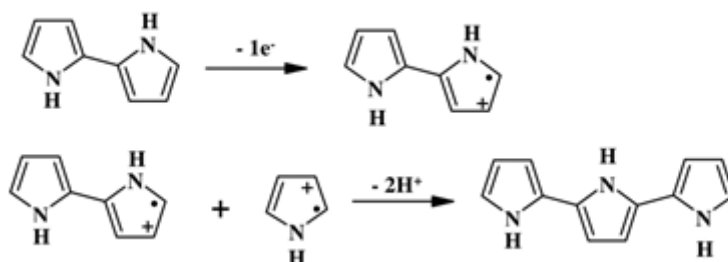
b) Reakcija dvaju radikal kationa:



c) Deprotonacija:



d) Propagacija lanca:



Slika 5. Kemijska sinteza polipirola¹¹

Nastali je dimer oksidiran zbog čega nastaje dimerski kationski radikal koji reagira s neutralnim monomerom pri čemu nastaje trimer (oligomer triju monomera) (slika 5.d). Reakcija se dalje nastavlja te dolazi do rasta polimernog lanca.

Elektrokemijska polimerizacija zahtijeva primjenu struje odnosno elektroda koje moraju biti smještene unutar otopine koja sadrži: monomer, otapalo i dopirajuće sredstvo. Ovom metodom dobije se polipirol u obliku filma debljine od 0,01 do 30 μm , čija svojstva ovise o izboru elektrolita i gustoće struje. Debljina i morfologija filma mogu se kontrolirati pomoću temperature, otapala, jačine struje i odabirom elektroda. Električna struja omogućuje depoziciju i oksidaciju monomera na pozitivnoj radnoj elektrodi. Elektrokemijska polimerizacija može se primijeniti za sintezu samo onih polimera čiji monomeri mogu podleći oksidaciji u prisustvu električnog potencijala. Nedostaci elektrokemijske polimerizacije vodljivih polimera: ograničena je koncentracija bioaktivnih molekula koje se mogu ugraditi,

oblik i količina polimernog filma ovisi o obliku i veličini elektrode što otežava postupak izrade kompozita s vodljivim polimerima¹².

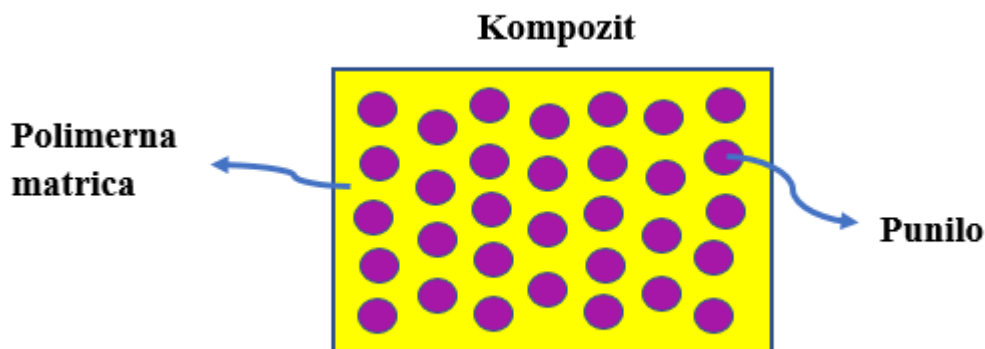
Primjena polipirola:

- gorivne ćelije
- sredstava za zaštitu od korozije, zaslona računala
- biomaterijal za živčano tkivo, umjetne vene
- sustavi za dostavu lijekova
- mikrokirurški alati, biosenzori
- proizvodi kao što su baterije, vodljivi tekstil i tkanine, anti-statički premazi, sustavi za isporuku lijekova i mnogi drugi⁹.

2.1.2. Polimerni kompoziti

Kompozitni materijali, kako im ime kaže (lat. *compositus* sastavljen), sastoje se od dvaju ili više "jednostavnih" materijala. Iako taj pojam ponajprije asocira na sofisticirane materijale za moderna vozila i letjelice, kompozitni materijali su svuda oko nas, a primjena im seže duboko u povijest. U nastojanju da iz dostupnih materijala izvuku što više, ljudi su ih kombinirali da bi dobili novi materijal koji bi sjedinio poželjna svojstva svojih sastavnica (komponenata) ili ih čak nadilazio svojim novim svojstvima. Sam naziv "kompozitni materijali" mnogo je novijega datuma i u početku se rabio samo za određenu vrstu kompozitnih materijala – sintetske duromerne smole punjene česticama i ojačane (staklenim) vlaknima ili tkaninom. S vremenom se broj kompozitnih materijala povećao i danas obuhvaća materijale svih vrsta koji primjenu nalaze od kućanskih potrepština, preko osobne elektronike, vozila i sportske opreme do vrhunske vojne, zračne i svemirske tehnike.

Prema definiciji, kompozitni materijali (kraće kompoziti) sastoje se od jedne kontinuirane faze, *matrice*, koja obuhvaća jednu ili više diskontinuiranih faza, *punila/ojačavala* (slika 6.). Matrica i punilo/ojačavalo ne moraju pripadati različitim vrstama materijala – npr. polimerna matrica može biti ojačana polimernim vlaknima ili keramička matrica kristalima druge alotropske modifikacije.



Slika 6. Prikaz polimernog kompozita

Da bi materijal bio kompozitni, granica između kontinuirane i diskontinuirane faze mora biti jasno izražena, tj. vidljiva (mikroskopski ili makroskopski). Prema tome, materijali u kojima nije moguće uočiti granicu faza ne svrstavaju se u kompozitne materijale, iako se dobivaju iz različitih materijala. Takvi su materijali slitine, homogene polimerne mješavine, organsko – anorganski hibridni materijali itd.

Kompozitni materijali, bez obzira na svoju strukturu i sastav, proizvode se da bi se poboljšala ili uskladila postojeća svojstva materijala te da bi se postigla nova svojstva kakva pojedina komponenta ne posjeduje. Tako se dodavanjem punila može postići žilavost, čvrstoća ili otpornost na habanje materijala matrice, ili smanjiti njezina propustnost na plinove ili kapljevine (poželjno za ambalažne materijale za hranu-boce, folije). Promjenom udjela punila može se kontinuirano mijenjati određeno svojstvo kompozitnoga materijala da bi se postigla vrijednost jednaka svojstvu nekog drugog materijala. Također, promjenom dimenzija faza mogu se postići potpuno nova svojstva, npr. iz krutih materijala mogu se dobiti žilavi kompoziti zahvaljujući smanjenju veličine faznih područja.

Kompozitni materijali mogu se dijeliti prema različitim kriterijima: dimenzijama pojedinih faza, vrsti matrice i punila, namjeni. Najčešće se primjenjuje podjela prema materijalu matrice te se govori o kompozitima s polimernom, metalnom i keramičkom matricom, kraće polimernim, metalnim i keramičkim kompozitima. Donedavno su polimerne matrice bile isključivo *duromerne*, tj. očvrsnute smole (epoksidna, poliesterska), ali od polovice 1980-ih sve se više razvijaju i primjenjuju kompoziti s *plastomernim* matricama. Metalne matrice najčešće su aluminijske ili titanijske dok su keramičke korundne ili od cirkonijeva oksida¹⁴.

Uloga matrice:

- povezivanje punila
- raspodjela i prijenos opterećenja na punilo
- zaštita punila od vanjskih utjecaja
- uklanjanje smičnog naprezanja kompozita

Uloga punila:

- poboljšanje mehaničkih svojstava kompozitnih materijala
- daju visoku čvrstoću i tvrdoću
- smanjenje cijene sirovine ili proizvoda

Prema vrsti punila, razlikuju se kompoziti ojačani vlaknima (kratka ili kontinuirana) i kompoziti ojačani česticama punila. Kompoziti ojačani vlaknima djelotvorniji su od kompozita ojačanih česticama. Vlakna mogu biti kratka (viskeri, vlakna ili žice) i kontinuirana (jednosmjerno ili dvosmjerno). Najčešće korištena vlakna su staklena, aramidna i ugljična vlakna.

Staklena vlakna najjeftinija su i najčešće korištena vlaknasta ojačavala. Dobivaju se iz uobičajenih jeftinih sirovina za staklo: kremenoga pijeska ($\alpha\text{-SiO}_2$), vapnenca (CaCO_3), borne kiseline (H_3BO_3) i različitih minornih dodataka kao što su gline i feldspati (izvori aluminija i alkalijskih metala). Kompoziti koji su ojačani staklenim vlaknima, koriste se za trupove kućišta vozila, cijevi, plovila, spremnike i slično.

Aramidna vlakna (aromatski amid, poli(*p*-fenilen-tereftalamid), Kevlar) vlakna su velike rastezne čvrstoće i modula te odlične otpornosti na visoke temperature. Koriste se u proizvodnji guma, zaštitne opreme (neprobojni prsluci), užadi i slično. Podložna su degradaciji u prisutnosti jakih kiselina i baza, ali prema drugim otapalima relativno su inertna.

Ugljična vlakna imaju višu cijenu u odnosu na prethodne, a koriste se uglavnom za proizvodnju visokozahjevne opreme (dijelovi zrakoplova, sportska i vojna oprema). Razvijena su zbog potrebe za vlaknima veće čvrstoće i modula od staklenih vlakana, a najčešće se proizvode toplinskom obradom poli(akrilonitrila) (PAN) ili rejona (regenerirane celuloze)^{14,15}.

Nanočestice se definiraju kao tijela promjera manjeg od 100 nm. Naziv *nanokompozit* koristi se za opisivanje širokog spektra materijala u kojima barem jedna komponenta ima jednu ili više dimenzija manjih od 100 nm. Dispergiranjem nanočestica u polimernoj matrici nastaju polimerni nanokompoziti te, kao i polimerni kompoziti, moraju zadovoljavati uvjet homogene i termički stabilne disperzije punila u polimernoj matrici zbog čega je važno osigurati jaka

međudjelovanja na graničnoj površini polimer-punilo. U nanopunila se ubrajaju slojevita punila (s nanometarskom debljinom slojeva i pločastom strukturom), vlaknasta ojačavala (ugljkove nanocjevčice) i nanočestice (SiO_2 čestice i sl.).

Za pripravu polimernih nanokompozita upotrebljavaju se nanočestice metala (Al, Fe, Au, Ag...), oksida (ZnO , Al_2O_3 , CaCO_3 , TiO_2 , SiO_2), karbida (SiC) i drugi¹⁶.

Polimerni nanokompoziti alternativa su klasičnim kompozitima. Zahvaljujući disperziji punila na nanorazini, pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili kompozitom kao što su povišeni moduli i čvrstoća, smanjena propusnost za plinove, poboljšana postojanost na otapala, toplinska postojanost, smanjena zapaljivost, električna i optička aktivnost itd¹⁷.

2.2. FOTOKATALIZA

Pojam fotokataliza odnosi se na proces u kojem se za aktiviranje katalizatora koristi elektromagnetsko zračenje (svjetlo). To je proces, odnosno kombinacija kemijskih i katalitičkih reakcija u prisustvu svjetla. Otkrivena je 1960-tih kada je znanstvenik Fujishima iz Japana pronašao metal titan koji ozračen svjetlom može razbiti molekulu vode na kisik i vodik. Već 1960-tih godina mnoge su istraživačke skupine proučavale fotoindukcijske fenomene na poluvodičkim krutim tvarima, kao što su TiO_2 i ZnO i to pod UV zračenjem¹⁸.

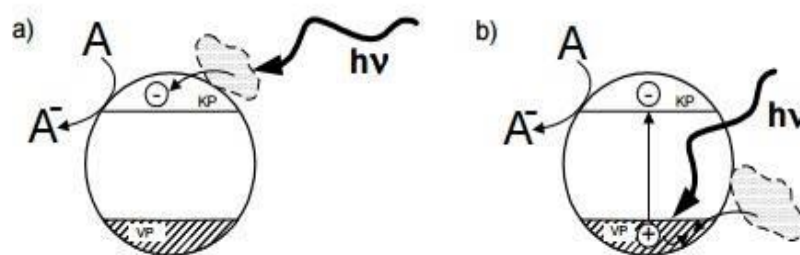
Razlikuju se dvije vrste fotokatalize:

- **Homogena fotokataliza** – tip fotokatalize u kojoj su fotokatalizatori i reaktanti u istoj fazi. Tipičan primjer ove vrste fotokatalize su reakcije hidrolize u prisutnosti kiselina ili baza koje su katalizatori.
- **Heterogena fotokataliza** – tip fotokatalize u kojoj su fotokatalizatori u jednoj, a reaktanti u drugoj fazi. Tipičan primjer su plinovite reakcije na čvrstim metalnim i drugim površinama.

Općenito, fotokatalitički procesi obuhvaćaju početnu apsorpciju fotona (svjetla) u molekuli neke tvari koja se želi razgraditi ili na površini fotokatalizatora. Ako se apsorpcija fotona dogodila u molekuli neke tvari, ona prelazi u reaktivna elektronski pobuđena stanja kojima se pokreću primarne fotokemijske reakcije. Prije pobude molekula se nalazi u stanju najniže energije, uobičajeno nazivanom nepobuđeno stanje (*eng. ground state*). To stanje je karakterizirano distribucijom elektrona u molekulskoj orbitali (MO) najniže energije. Svaka

MO sadrži najviše dva elektrona sa suprotnim, odnosno antiparalelnim spinom. Kod molekula POT (prirodne organske tvari) postoji znatan broj elektrona sparenih u elektronsku konfiguraciju nepobuđenog stanja (najniža energija). Da bi se ostvarilo elektronski pobuđeno stanje, molekula mora apsorbirati foton s energijom većom ili jednakom razlici energija između najniže nepopunjene molekulske orbitale LUMO (*eng. lowest unoccupied molecular orbital*) i najviše popunjene molekulske orbitale HOMO (*eng. highest occupied molecular orbital*). U trenutku apsorpcije fotona energije $h\nu = \Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, dolazi do prebacivanja elektrona iz HOMO u LUMO. Takvo pobuđeno stanje posjeduje energiju, strukturu i trajanje koji su ovisni o samoj tvari koja apsorbira kao i o interakcijama s okolišem¹⁹. Na površini katalizatora mora doći do apsorpcije svjetla (tj. fotona) dovoljne energije da pobudi prelazak elektrona iz valentnog područja (VP) u vodljivo područje (KP) da bi se fotokatalitički proces pokrenuo drugim putem pri čemu se u valentnom području stvara oksidativna šupljina. Fotogenerirani elektroni i šupljine sposobni su za oksidaciju i redukciju adsorbiranih tvari na njegovoj površini, ali i sudjelovanje u redukciji prvotno pobuđenih molekula. Poluvodički fotokatalizatori mogu sudjelovati direktno i indirektno u fotokemijskim reakcijama. Fotokemijski procesi dijele se u dvije grupe s obzirom na mjesto početne pobude:

- a) proces se naziva **katalizirana fotoreakcija**, (*eng. catalyzed photoreaction*) ako se početna pobuda dogodila u molekuli koja se zatim adsorbirala na česticu katalizatora i koja zatim reagira s nepobuđenim katalizatorom predajući preko njega elektron kroz vodljivo područje na druge adsorbirane tvari, slika 7.a.
- b) proces se naziva **pobuđena fotoreakcija**, (*eng. sensitized photoreaction*) ako se početna pobuda događa u česticama fotokatalizatora i fotopobuđeni katalizator prenosi elektrone ili energiju u nepobuđenu adsorbiranu molekulu neke tvari, slika 7.b.



Slika 7. Osnovni oblici fotokatalitičkih procesa:

a) katalizirana fotoreakcija, b) pobuđena fotoreakcija.

Za odvijanje fotokemijskih reakcija, najznačajniji parametri su: energija vodljive vrpce (CB) energija valentne vrpce (VB) te energija zabranjene zone (E_g) koja predstavlja njihovu razliku te redoks potencijal adsorbirane molekule²⁰.

2.2.1. Fotokatalizatori

U kristalnoj rešetki metala nalazi se puno atoma te nastaje veliki broj molekulskih orbitala unutar elektronske vrpce koje se razlikuju u energiji. Zabranjene zone (E_g) dijele elektronske vrpce. Unutar zabranjenih zona nema elektrona, ali energija zabranjenih zona omogućava prijelaz elektrona iz energijski nižih u energijski više vrpce. Valentna vrpca sadrži valentne elektrone i djelomično je popunjena. Prazna vrpca naziva se vodljiva vrpca (E_{VB}). U električnoj vodljivosti ne mogu sudjelovati elektroni potpuno popunjene vrpce jer nemaju slobodne energijske nivoe, a zabranjena zona sprečava prijelaz u višu vrpcu. Električna i toplinska vodljivost temelji se na prijelazu visokoenergijskih elektrona jedne vrpce u slobodne energijske nivoe druge vrpce. Pojedine čvrste tvari imaju malu električnu vodljivost pri sobnoj temperaturi koja znatno poraste dovođenjem energije. Takve tvari nazivaju se poluvodiči. Poluvodiči imaju praznu vodljivu vrpcu, koja je odijeljena od popunjene vrpce dosta užom zabranjenom zonom. Dovođenjem energije raste energija elektrona te oni mogu preko zabranjene zone prelaziti iz valentne vrpce u vodljivu. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone²¹. Fotokatalizator je tvar, kemijski spoj, koji djeluje kao katalizator odnosno ubrzava kemijsku reakciju kad je izložen svjetlu. Može razgraditi organske tvari i/ili mirise koji se nalaze na njegovoj površini jer uzrokuje oksidativnu razgradnju, ali isto tako može inhibirati rast mikroba. Kako fotokatalizator djeluje samo na površini, ne može razgraditi tvari koje nisu u blizini površine. Djelovanje fotokatalizatora općenito je proporcionalno količini svjetla (UV) i području koje prima svjetlo²².

Fotokatalitička svojstva određenih materijala koriste se za pretvaranje energije zračenja u kemijsku energiju koja zatim uzrokuje oksidaciju odnosno redukciju tvari kako bi se bakterije ili onečišćivača prisutna u vodi uklonila. U poluvodičkoj fotokatalizi primjenjuju se različiti fotokatalizatori. Da bi se neki poluvodič koristio u procesu fotokatalize, mora zadovoljavati određene uvjete. Idealni poluvodički fotokatalizator za pročišćavanje voda trebao bi:

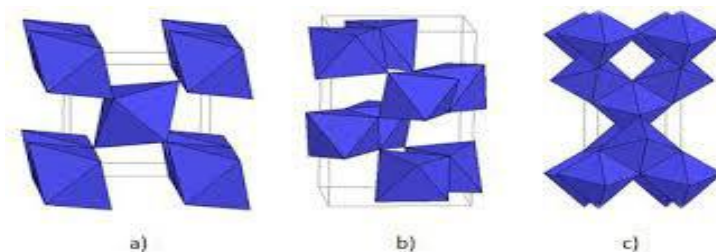
- biti kemijski i biološki inertan
- imati što je moguće nižu energiju zabranjene zone, E_g

- biti netopljiv u vodi
- biti pogodan za aktivaciju što je moguće jeftinijim i standardnijim izvorima zračenja
- biti otporan na koroziju
- biti jeftin i dostupan

Kao katalizatori u fotokatalitičkom procesu, mogu se primijeniti različiti poluvodiči: TiO_2 , ZnO , MgO , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS , GaP i dr. Poluvodiči CdS i GaP imaju malu energiju zabranjene zone (2,5 eV, odnosno 2,3 eV) te apsorbiraju zračenje u vidljivom području i njihovom fotoaktivnošću mogu nastati kemijski aktivni intermedijari vezani za površinu katalizatora. Dokazano je da se višestrukom uporabom CdS i GaP u poluvodičkoj fotokatalizi ovi poluvodiči razgrađuju što dovodi do stvaranja toksičnih produkata. Korištenje fotokatalizatora ZnO pri ekstremnim pH vrijednostima podliježe fotokoroziji. U dosadašnjim brojnim istraživanjima na području degradacije organskih tvari iz vodenih otopina pomoću fotokatalizatora najbolji se pokazao TiO_2 ²³.

2.2.1.1. Titanijev dioksid

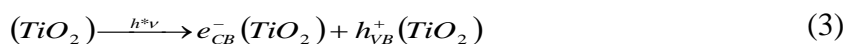
Titanijev (IV) dioksid kemijski je i biološki inertan, fotokatalitički stabilan materijal koji se relativno lako proizvodi i koristi. Pojavljuje se u tri kristalne modifikacija: rutil, anatas i brukit (slika 8.). Najčešće upotrebljavani oblik u poluvodičkoj katalizi je anatas jer je najviše fotokatalitički aktivan i najlakši za proizvesti. Budući da je pokazao široki raspon aktivnih značajki kao poluvodički katalizator, gotovo bez iznimaka, TiO_2 u obliku anatas, najčešći je poluvodič upotrebljavan u komercijalnim fotokatalitičkim sustavima za pročišćavanje voda.



Slika 8. Kristalne modifikacije TiO_2 : a) rutil, b) brukit, c) anatas

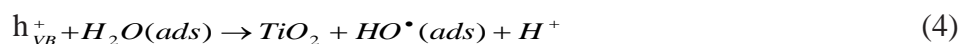
Učinkovito ubrzava reakcije, nije opasan po ljude ni okoliš, a cijenom je pristupačan. Primjenjiv je u širokom rasponu koncentracija nečistoća, osigurava potpunu mineralizaciju gotovo svih organskih zagađivala te omogućava uklanjanje toksičnih spojeva i štetnih metala. Koristi se za dezinfekciju i detoksikaciju vode za piće. Iznimno je kemijski postojan. Fotokataliza koja se zasniva na uporabi titanijeva dioksida, ne dovodi do nastajanja sporednih produkata za razliku od nekih kemijskih procesa oksidacije organskih zagađivala. Nedostatak TiO_2 jest što se ne aktivira vidljivom svjetlošću, već djelovanjem UV svjetla. Aktivnost titanijeva dioksida zavisna je primarno o sastavu te načinu i vrsti pobude njegove površine²³. Amorfne čestice TiO_2 ne pokazuju značajnu fotokatalitičku aktivnost, zbog brojnih defekata u unutrašnjosti²⁴. Modificiranje morfoloških, kristalografskih i elektronskih svojstava TiO_2 pomoću novih procesa sinteze omogućava razvoj katalizatora sa zadovoljavajućom aktivnošću koja bi osiguravala uvećanje procesa. Zahvaljujući razvoju u području nanotehnologije, nedavno je razvijen nanostrukturirani TiO_2 velike aktivnosti i izvrsnih svojstava koji može dovesti do novih otkrića u zaštiti okoliša. Sintaza modificiranog ili dopiranog titanij (IV) oksida koji može biti aktiviran vidljivom svjetlošću imat će velik utjecaj na razvoj održivih sustava za pročišćavanje voda koji će se zasnivati na primjeni solarne energije²³.

Elektronska struktura poluvodiča sastoji se od popunjene valentne vrpce (VB) i prazne vodljive vrpce (CB), odijeljene energijskim područjem, zabranjenom zonom E_g , koja ne sadrži dopuštene energijske nivoe. Pri sobnoj temperaturi se vrlo malo elektrona termički pobudi iz valentne u vodljivu vrpcu. Širina zabranjene zone određuje kolika je energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Određeni poluvodički materijali kao što su poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadajuća energija zabranjene zone manja je od 4eV. Kada se TiO_2 , kao jedan od najboljih poluvodičkih fotokatalizatora, izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, koja je veća ili jednaka od energije zabranjene zone poluvodiča, elektron e^-_{CB} se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu prilikom čega nastaje šupljina, h^+_{VB} :



Zaostale šupljine u valentnoj vrpci i pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar

elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. Na slici 9. dan je shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na TiO_2 katalizatoru. Fotoekscitacijom elektrona (slika 9.a), nastali par $e^-_{CB} - h^+_{VB}$ može reagirati na različite načine. Može sudjelovati u prijenosu naboja na specije adsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze²⁵. Do egzotermnog procesa nazvanog heterogenim fotokatalitičkim procesom dolazi ako je poluvodič kemijski neaktivan, tj. inertan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule. U heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima prvi korak je nastajanje parova elektron–šupljina unutar poluvodiča. Elektron i šupljina mogu nakon ekscitacije reagirati na nekoliko načina. Rekombinacija se može dogoditi unutar poluvodiča (slika 9.e), na površini poluvodiča (slika 9.d) ili do nje pak može doći oslobađanjem topline²⁵. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča²⁵. Elektron na površini može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda) (slika 9.c), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda) (slika 9.b). Proces prijenosa elektrona učinkovitiji je ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. Brzina i vjerojatnost prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule. Dva su osnovna načina na koja mogu nastati hidroksilni radikali: reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini TiO_2 :



Molekularni kisik također može djelovati kao elektron-akceptor prilikom prijenosa elektrona:

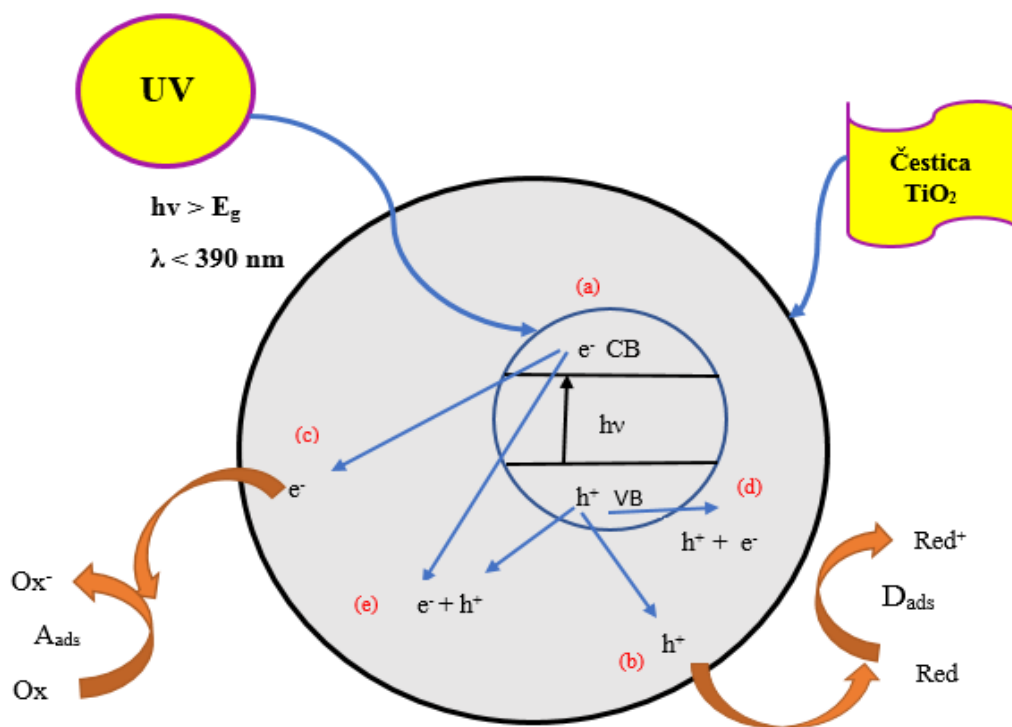


Nastali superoksidi mogu biti uključeni u sljedeće reakcije:



Dodatni hidroksilni radikali mogu nastati fotolizom vodikova peroksida. U razgradnji organskih spojeva hidroksilni je radikal primarni oksidans, a kisik u velikoj koncentraciji može

spriječiti rekombinaciju parova elektron–šupljina. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije, konačni produkti su CO_2 i H_2O . Heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na TiO_2 , ali postoje i drugi poluvodički materijali koji se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori²⁶. Prema jednom od pretpostavljenih mehanizama, hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površini, a prema drugom mehanizmu šupljine valentne vrpce poluvodičkog katalizatora izravno reagiraju s organskim spojevima. Do fotokatalitičke oksidacije, prema mišljenju većine istraživača, dolazi na površini poluvodiča (Langmuir-Hinshelwoodovi mehanistički modeli), a prema drugim tumačenjima, pretpostavlja se da hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida, gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju (Eley-Ridealovovi mehanistički modeli).



Slika 9. Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2 : (a) nastajanje para elektron–šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice, i (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice

2.3. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA

Različite metode karakterizacije upotrebljavaju se da se odredi mogućnost primjene polimernih materijala te njihova svojstva. Sama karakterizacija polimernih materijala podrazumijeva primjenu različitih metoda i postupaka s ciljem opisivanja polimernih materijala kao što su kemijski sastav, strukturna građa lanca, veličina i raspodjela molekulskih masa, amorfnost, kristalnost, morfologija itd. Za većinu metoda, potrebno je pripremiti uzorak određenog oblika i zadanih dimenzija. Na taj je način moguće dobiti uvid u molekulsku i nadmolekulsku strukturu polimera ovisno o tome koja se metoda karakterizacije polimera koristi.

Postoji niz različitih metoda karakterizacije polimernih materijala. Spektroskopske metode koje se najčešće koriste su: infracrvena spektroskopija (IR), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR), nuklearna magnetska rezonancija (NMR) te ultraljubičasta (UV) spektroskopija. Općenito, ove metode primjenjuju se za identifikaciju polimernih materijala tj. za određivanje kemijskog sastava. Nadalje, daju informaciju koliko je elektromagnetskog zračenja uzorak apsorbirao ili propustio pri pojedinim frekvencijama odnosno valnim duljinama zračenja. Tako dobiveni spektri značajka su kemijske strukture ispitivane tvari. Vrlo raširene i učinkovite su i toplinske metode karakterizacije polimernih materijala koje se razlikuju prema svojstvima koje se mjere a to su: termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i diferencijalna termalna analiza (DTA)²⁷.

2.3.1. FTIR spektroskopija

Spektroskopske metode koje se vrlo često koriste u karakterizaciji polimernih materijala su infracrvena spektroskopija, IR (*engl. infra-red spectroscopy*) i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, FT-IR (*engl. Fourier transform infra-red spectroscopy*). Ove metode daju informaciju o kemijskom sastavu uzorka (identifikacija polimera) i mikrostrukturi koja je određena brojem dvostrukih veza, stupnjem kristalnosti, stupnjem grananja te relativnim sadržajem *cis*- i *trans*- konfiguracija. Također, omogućuju praćenje određenih kemijskih reakcija i procesa kao što je sinteza i degradacija polimera te kvantitativnu analizu polimera i određivanje udjela aditiva²⁸.

Metode pripreme čvrstih uzorka za FTIR spektroskopiju ovise o prirodi ispitivane tvari. Za dobivanje tableta usitnjeni se i homogenizirani uzorak miješa s KBr-om u tarioniku, preša u

kalupu iz kojeg se evakuira zrak te se dobije potpuno prozirna tableta. Za dobivanje paste usitnjeni čvrsti uzorak pomiješa se s 1-2 kapi kapljevine pogodnog ineksa loma (najčešće parafinskog ulja). Za pripremu polimernih uzoraka pogodni su filmovi koji se mogu pripremiti na više načina (izlijevanjem otopine uzorka na ravnu podlogu, vrućim prešanjem uzorka, rezanjem materijala). Kapljeviti uzorci i otopine ispituju se tako da se kap kapljevine rasporedi između dvije NaCl pločice. Plinovi se ispituju u plinskim ćelijama²⁹.

IR područje odgovara energiji koja u molekuli izaziva vibracije veza između različitih atoma. Infracrveno zračenje ima raspon valnih duljina od približno 620 do 780 nm³ i obuhvaća elektromagnetsko zračenje veće od valne duljine vidljive crvene svjetlosti, a manje od valne duljine radiovalova. Spoj koji se izloži zračenju, uz kontinuiranu promjenu njegove valne duljine, apsorbira u spektrofotometru upadno zračenje koje po energiji odgovara pojedinim molekulskim vibracijama. Spektrofotometar obično obuhvaća područja apsorpcija valnih brojeva od 500 cm⁻¹ do 4000 cm⁻¹. Dio infracrvenog spektra između valnih brojeva 1200 i 1400 cm⁻¹ služi za otkrivanje funkcionalnih skupina u organskim spojevima. Naziva se područjem funkcionalnih skupina jer je apsorpcija većine funkcionalnih skupina kod tih valnih duljina karakteristična i razmjerno stalna. U području infracrvenog spektra valnih brojeva manjih od 1600 cm⁻¹ pojavljuje se puno signala koji su posljedica vibracija savijanja u molekuli te nekih gornjih tonova ili kombinacija (osim nekoliko karakterističnih vibracija rastezanja jednostrukih veza). Signali karakteriziraju određeni spoj pa se o tom dijelu spektra često govori kao o području otisaka prstiju. Ovom tehnikom moguće je karakterizirati tvari koje su u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju^{27,30}.

Danas se uglavnom koriste instrumenti za infracrvenu spektroskopiju s Fourierevom transformacijom (FTIR). Prednosti spektrofotometra s Fourierevom transformacijom za infracrveno područje očituje se u neobično velikoj osjetljivosti, boljoj rezoluciji te brzini skupljanja podataka u odnosu na IR spektroskopiju. FTIR-om se snima spektar cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. Izvor svjetlosti je polikromatski i mijenjanjem optičkog puta svjetlosti dolazi do interferencije za određene frekvencije. Kod instrumenata s Fourierovom transformacijom sve se valne duljine detektiraju i mjere simultano. Interferogram kao funkcija pomaka preračuna se Fourierovom transformacijom u infracrveni spektar koji je funkcija frekvencije^{29,30}.

2.3.2. UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektroskopija instrumentalna je metoda kojom se dobiva uvid u molekulsku strukturu, a temelji se na analizama apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja na spojevima. Kao medij koristi vidljivi ili ultraljubičasti dio spektra elektromagnetskog zračenja. Elektromagnetsko zračenje dualne je prirode zbog čega se njegova svojstva objašnjavaju valnom i čestičnom prirodom. Elektromagnetski valovi svrstani su u elektromagnetski spektar koji se sastoji od valova najveće frekvencije i najmanje valne duljine te najmanje frekvencije i najveće valne duljine. UV svjetlost obuhvaća područja valnih duljina od 200 do 400 nm, dok je vidljivi dio spektra u području valnih duljina od 400 do 800 nm. UV spektroskopija koristi se za kvantitativno određivanje različitih tvari npr. prijelaznih metala, visoko konjugiranih organskih tvari i bioloških makromolekula te za identifikaciju nepoznatih komponenata u uzorku, određivanja aditiva i stabilizatora te za praćenje procesa degradacije polimera,

Organske tvari apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra Sunčeva zračenja gdje se uz pomoć spektrofotometra mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla (I_0). Iz teorije je poznato da je apsorbancija svjetla definirana Beer-Lambertovim zakonom prema jednadžbi :

$$A = \log (I/I_0) = \epsilon cL \quad (9)$$

gdje je: A - apsorbancija,

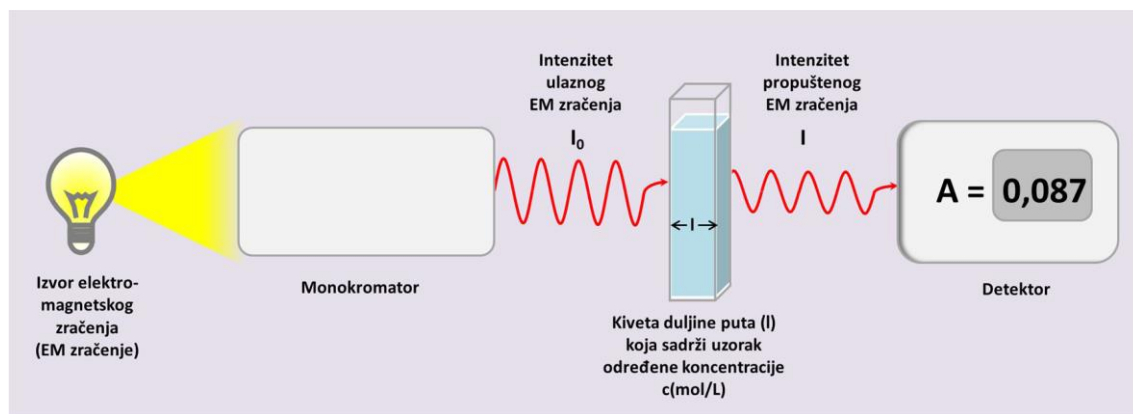
I_0 - intenzitet upadnog svjetla,

I - intenzitet propuštenog svjetla,

ϵ - molarna apsorbivnost (L/molcm),

c - koncentracija tvari u uzorku (mol/L) i

L - duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost (cm).



Slika 10. Shematski prikaz rada UV/Vis spektrofotometra

Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor svjetlosti (EM zračenje), držač uzoraka, monokromator i detektor. Uzorak se smješta u kivetu načinjenu od kvarca. Instrumenti imaju obično jedan ili dva snopa. U instrumentima s jednim snopom zračenja intenzitet upadnog zračenja mjeri se kada se uzorak izvadi iz držača, a u instrumentima s dva snopa zračenja upadni snop se dijeli na dva snopa prije prolaska kroz uzorak. Pri tome jedan služi kao referentni, a drugi snop je mjereni snop²⁷.

2.3.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TG) mjeri količinu i brzinu promjene mase materijala kao funkcije temperature ili vremena pri kontroliranoj atmosferi. Ovom metodom može se odrediti sastav materijala, predvidjeti termičku stabilnost te oksidacijsku stabilnost, životni vijek materijala, kinetiku dekompozicije materijala, efekt reaktivne ili korozivne atmosfere na materijal te količinu vlage i hlapljivih sastojaka u materijalu. Gubitak ili povećanje mase odvija se zbog dekompozicije, oksidacije ili dehidracije³¹.

Razgradnja polimernih materijala svaki je proces koji umanjuje uporabna svojstva polimernog materijala. Razgradnja je posljedica promjena u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi, a može biti izazvana kemijskim ili fizičkim čimbenicima. Obzirom na različite čimbenike (toplina, kisik, ozon, biološki čimbenici), razlikuju se i različiti tipovi razgradnje: toplinska, oksidacijska, kemijska, mehanička itd.

Najčešći tip razgradnje je kemijski, cijepanjem primarnih ili sekundarnih valentnih veza. Razgradnja je ireverzibilna, a mehanizmi razgradnje su: cijepanje osnovnog lanca, cijepanje bočnih lanaca vezanih za osnovni lanac i ionska katalizacija bočnih skupina (lanaca).

Toplinska razgradnja događa se uslijed velike koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekula u jednoj od njenih kemijskih veza. Da bi došlo do kidanja veze, za većinu polimernih materijala potrebna je energija pri 200 - 300 °C. Toplinsko cijepanje može se odvijati po različitim reakcijskim mehanizmima, a uvijek rezultira nastajanjem niskomolekulskih produkata, molekulskih lanaca s nezasićenim krajnjim skupinama te granatim i umreženim strukturama.

Termooksidacijska razgradnja toplinski je proces razgradnje iniciran u prisutnosti kisika brzom oksidacijom. Odvija se pri temperaturama nižim od onih za toplinsku razgradnju.

Toplinska stabilnost kompozita najčešće se karakterizira termogravimetrijskom analizom (TGA) kojom se prati promjena mase s porastom temperature. Ukoliko se provodi u struji inertnog plina, govori se o neoksidacijskoj degradaciji, a oksidacijska se degradacija provodi u struji kisika ili zraka. Dodatak nanopunila (ovisno o nanokompozitnom sustavu) može smanjiti/povećati toplinsku stabilnost ili imati kompleksan utjecaj ovisno o različitim faktorima sustava¹⁶.

2.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražni elektronski mikroskop tip je elektronskog mikroskopa koji je sposoban stvarati slike površine snimanih uzoraka s visokom rezolucijom. Postiže moć razlučivanja od 0,1 nm i povećanje od 1.000.000 puta. Dva su osnovna tipa elektronskih mikroskopa: transmisijski elektronski mikroskop (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (SEM). SEM slike (*SEM - engl. scanning electron microscopy*) imaju karakteristični trodimenzionalni prikaz i korisne su za proučavanje površinske strukture uzorka. Pretražni elektronski mikroskop stvara trodimenzionalnu sliku uzorka detekcijom sekundarnih elektrona emitiranih s površine uzorka zbog pobuđenja uzrokovanog upadom elektronskog snopa. SEM ima prednost nad ostalim mikroskopima u području nekoliko osnovnih mjerenja i metoda, a to su rezolucija, sposobnost da se "vide" veoma mali objekti, dubina polja odnosno sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovanoj površini ostanu u fokusu te mikroanaliza, tj. sposobnost analize sastava uzorka.

SEM-om se postiže rezolucija do 100 nm, a prednost SEM tehnike nad TEM tehnikom u jednostavnoj je pripremi uzorka za analizu. Pretražna elektronska mikroskopija, u odnosu na transmisijku, daje više podataka (površina, mikropore, kristalne plohe i bridovi itd.) zbog trodimenzionalnog prikaza³².

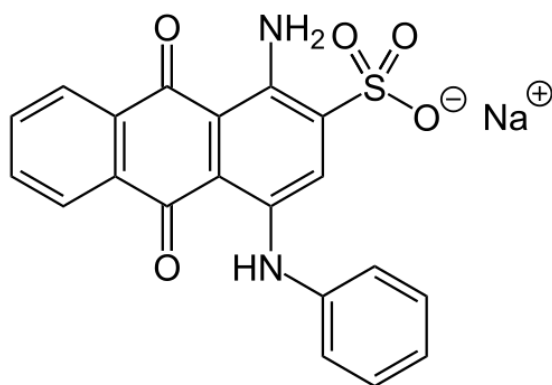
2.3.5. Transmisijka elektronska mikroskopija

Transmisijski elektronski mikroskop svojim velikim korisnim povećanjem i sposobnošću razlučivanja znatno nadmašuje mogućnosti optičkoga mikroskopa jer je valna duljina elektronskoga zračenja mnogo manja od valne duljine svjetlosti. Naime, maksimalna *razlučivost mikroskopa* (najmanja udaljenost dviju točaka na kojoj ih je moguće razlikovati) ograničena je valnom duljinom zračenja koje prolazi kroz uzorak, a odabirom zračenja manjih valnih duljina postiže se bolja razlučivost. Današnja se granica razlučivanja najsnažnijih transmisijskih elektronskih mikroskopa približava iznosu od 0,1 nm uz povećanje slike od 1,5 mil. puta, a to je dovoljno za istraživanje molekulske strukture pa i za raspoznavanje atoma u kristalima³³.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

- pirol monomer, Acros organics, SAD
 - molekulska masa: 67,09 g/mol
- željezov klorid (FeCl_3), Sigma-Aldrich, SAD
 - molekulska masa: 162,2 g/mol
- demineralizirana voda – pripremljena na uređaju za ultračistu vodu Milli-Q Millipore
- natrijev klorid (NaCl), Merck KGaA, Njemačka
 - molekulska masa: 58,44 g/mol
- bojilo Acid Blue 25 (AB25), Ciba
 - formula: $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$
 - molekulska masa: 416.38 g/mol
- titanijev dioksid P25, Evonik, Njemačka
 - molekulska masa: 79,88 g/mol
 - veličina čestica: 21 nm



Slika 11. Strukturna formula AB25 bojila

3.2. PRIPREMA UZORAKA

Kompoziti polipirola s titanijevim dioksidom (PPy/TiO₂) sintetizirani su tijekom postupka polimerizacije iz monomera pirola u prisustvu željezova klorida (FeCl₃) kao oksidansa. Najprije je pripremljena 0,3 M otopina monomera pirola u 0,5 M otopini natrijeva klorida (NaCl). Zatim je pripremljena 0,3 M otopina oksidansa FeCl₃. Molarni omjer monomera i oksidansa bio je 1:1, a molarni omjer polipirol:titanijev dioksid bio je 1:100. Uvjeti polimerizacije bili su: temperatura do 5 °C koja se održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, vrijeme sinteze od 90 min, 180 min i 270 min uz neprekidno miješanje polimerizacijske smjese na magnetskoj miješalici (250 min⁻¹).

3.3. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

3.3.1. FTIR spektroskopija

Karakterizacija TiO₂ te uzoraka kompozita PPy/TiO₂ provedena je FTIR spektrofotometrom *FTIR Spectrum One, Perkin Elmer*, u području valnih brojeva od 4000 do 650 cm⁻¹. Tijekom karakterizacije korištena je ATR komora (eng. *Attenuated Total Reflectance*). Na ATR komori uzorci su snimljeni u svom osnovnom praškastom obliku, bez posebne prethodne pripreme.



Slika 12. Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrofotometar

3.3.2. UV/Vis spektroskopija

UV–Vis spektri praškastih uzoraka PPy/TiO₂ kompozita snimljeni su pri 20 °C korištenjem spektrofotometra *Shimadzu UV–Vis–NIR (model UV-3600)* s integriranom sferom. Kao referentni materijal korišten je barijev sulfat.



Slika 13. Shimadzu UV–Vis–NIR spektrofotometar

3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom ispitana je toplinska postojanost uzoraka na instrumentu *TA Instruments Q500*. Mjerenje je provedeno u struji dušika protoka 100 ml/min i brzini zagrijavanja 10 °C/min u temperaturnom području od 25 do 800 °C. Masa uzorka bila je od 5 do 8 mg.



Slika 14. TA Instruments Q500

3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Ispitivanje morfologije pripremljenih uzoraka provedeno je pretražnim elektronskim mikroskopom *JEOL (FE-SEM, model JSM-7000F)*. Uzorci za snimanje nanášeni su na ljepljivu traku koja se nalazi na nosaču uzorka, a zatim je njihova površina presvučena vrlo tankim slojem zlata.

3.3.5. Transmisijaska elektronska mikroskopija

Ispitivanje morfologije uzoraka provedeno je transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) FEI/Philips C12 na 120 kV. Uzorci su pripremljeni rezanjem dijamantnim nožem na ultramikrotomu Leica EM UC6 dok je za snimanje korištena kamera TEM CCD Gatan 791 Bioscan.

3.3.6. Određivanje elektrovodljivosti

Sintetiziranim je uzorcima električna otpornost određena na instrumentu *Keysight 34461 6_{1/2} Digit Multimeter*.

Uzorci za mjerenje pripremljeni su u obliku pastila promjera 1,3 cm. Na glatkoj je površini uzorka uz pomoć žica mjernog instrumenta očitani električni otpor (R). Debljina pastila izmjerena je uređajem za određivanje debljine listova.

Za svaki je uzorak električni otpor očitano nekoliko puta, a za izračun konačnog otpora uzeta je srednja vrijednost. Mjerenje elektrovodljivosti izvedeno je metodom četiri točke, a električna otpornost izračunata je prema jednadžbi (10):

$$\rho = \frac{\pi d R}{\ln 2} \quad (\Omega \text{ cm}) \quad (10)$$

gdje je:

R – električni otpor, Ω

ρ – električna otpornost, $\Omega \text{ cm}$

d – debljina listova, cm

Recipročna vrijednost električne otpornosti električna je provodnost, κ (11):

$$\kappa = 1/\rho \quad (\text{S cm}^{-1}) \quad (11)$$

3.4. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI

Boja *Acid Blue 25* (AB25) korištena je kao modelno onečišćenje bez prethodnog pročišćavanja. Otapanjem 30 mg boje AB25 u 1 litri deionizirane vode (vodljivost $< 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) dobivena je modelna otpadna voda. Eksperimenti su provedeni u staklenom reaktoru, uz 100 ml modelnog onečišćenja i 100 mg katalizatora.

1. Razgradnja bojila pod UV svjetlom: izvor UV zračenja bila je UV lampa (UV-A 365 nm, *UVP-Ultra Violet Products*) koja je bila položena vertikalno u reaktor s modelnim onečišćenjem.

2. Razgradnja bojila pod vidljivim svjetlom: izvor vidljivog svjetla bio je simulator Sunčevog zračenja *Oriel Newport* (opremljen lampom *Osram XBO 450 W OFR* i *air mass* filterom).

Razgradnja bojila AB25 pod UV-A i vidljivim svjetlom praćena je UV/Vis spektrofotometrom *Perkin Elmer Lambda EZ 201*, mjerenjem apsorbancije u vidljivom dijelu spektra, praćenjem promjena valne duljine karakteristične za boju AB25 ($\text{max} = 622 \text{ nm}$).

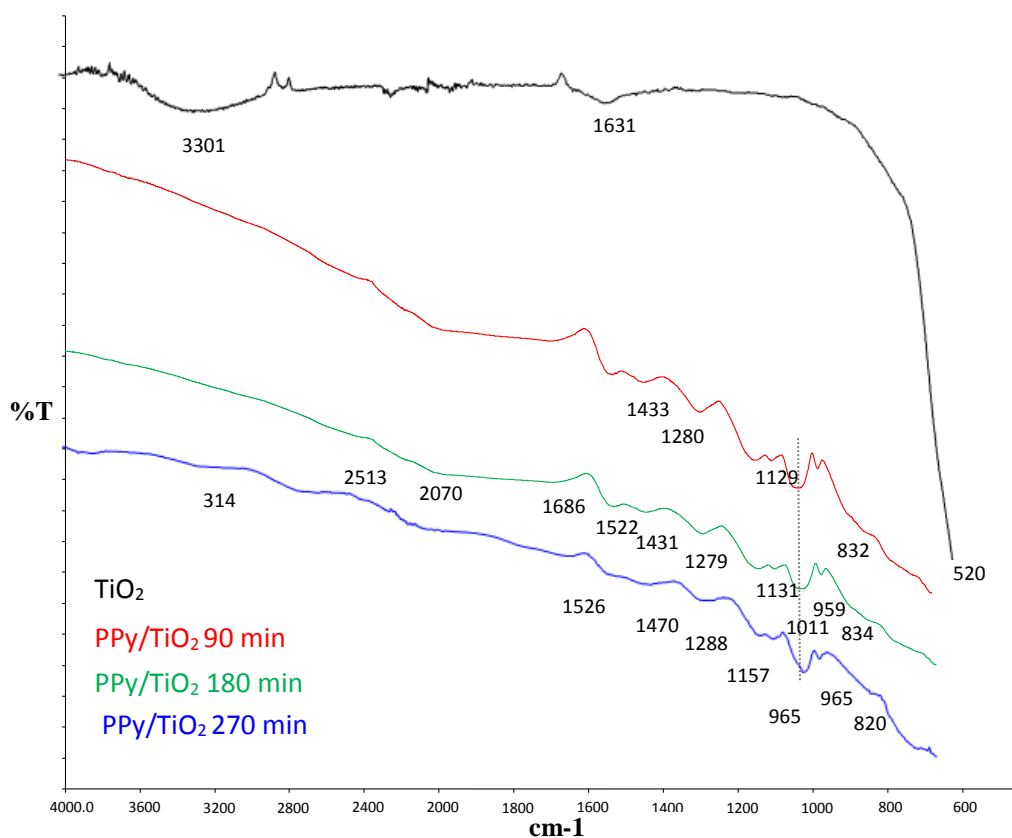
3.4.1. Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika

Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika u uzorcima otpadne vode (engl. total organic content, TOC) provedeno je na instrumentu *Total Organic Carbon analyzer, TOC-VCPN, Shimadzu*.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. FTIR spektroskopija

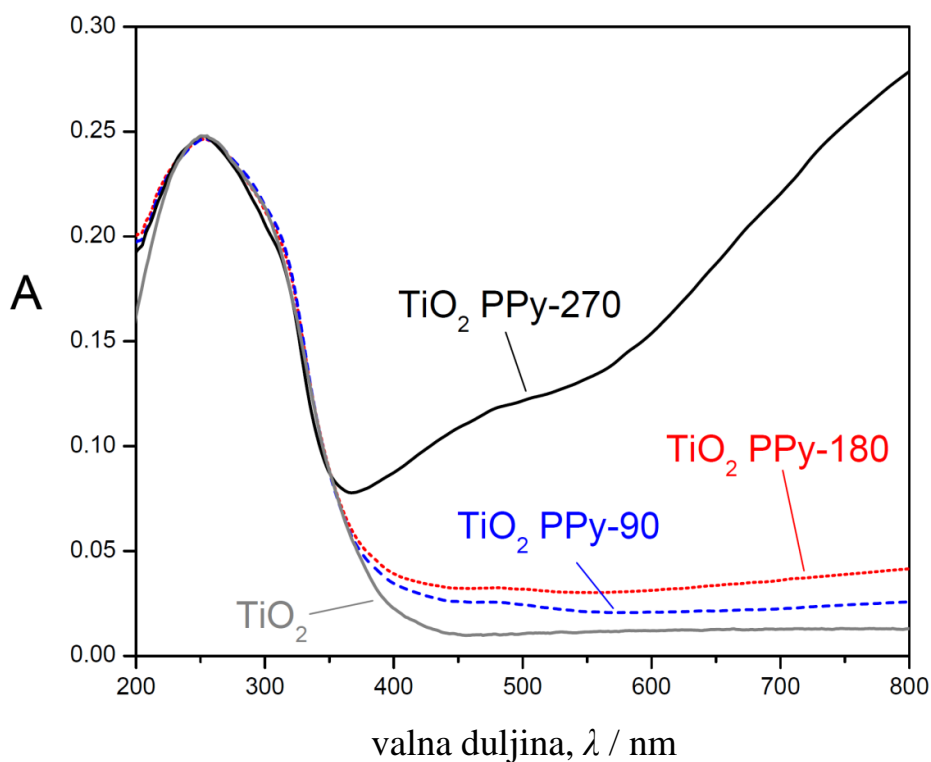
FTIR spektroskopijom okarakterizirani su uzorci čistog TiO_2 te pripremljenih kompozita polipirrol/titanijev dioksid. Spektri PPy/ TiO_2 kompozita pokazuju vrpce i za PPy i za TiO_2 (slika 15.). Vibracijske vrpce na približno 1630 cm^{-1} te 520 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanja u molekuli TiO_2 . Karakteristične vrpce za PPy primjećuju se na približno 1280 , 1440 te 1520 cm^{-1} . C=C vibracije istezanja prstena pirola primjećuju se na 1520 i 1440 cm^{-1} . Vibracije na oko 1280 cm^{-1} odgovaraju C-N vezama. Važno je napomenuti da izostanak pojedinih vrpce za PPy (1142 , 1034 , 1008 , 920 cm^{-1}) potvrđuje nastanak kompozita PPy/ TiO_2 , a izostanak pojedinih vrpce tumači se i malom količinom polimera polipirirola u kompozitu³⁴.



Slika 15. FTIR spektri TiO_2 i kompozita PPy/ TiO_2

4.2. UV-Vis spektroskopija

UV-Vis spektri za čisti TiO_2 i PPy/ TiO_2 kompozite koji su pripremljeni postupcima polimerizacije različitog trajanja (90, 180 i 270 minuta) prikazani su na slici 16. Iz rezultata se jasno vidi da je u vidljivom području apsorbancija za PPy/ TiO_2 kompozite puno jača nego za čisti TiO_2 . Nadalje, može se vidjeti da s produljenjem vremena polimerizacije raste apsorbancija u vidljivom području. Porast apsorbancije s produljenjem vremena polimerizacije uzrokovan je većim sadržajem polipirola u kompozitu odnosno na površini TiO_2 . Samim time, ovakav rezultat može se objasniti činjenicom da veći udio polipirola u kompozitu omogućuje veću apsorpciju u vidljivom dijelu spektra te nastanak više parova elektron-šupljina, a to bi moglo imati utjecaja i na povećanu fotokatalitičku aktivnost kompozita PPy/ TiO_2 na vidljivom svjetlu.



Slika 16. UV-Vis spektri TiO_2 i PPy/ TiO_2 kompozita pripremljenih postupcima polimerizacije različite duljine trajanja

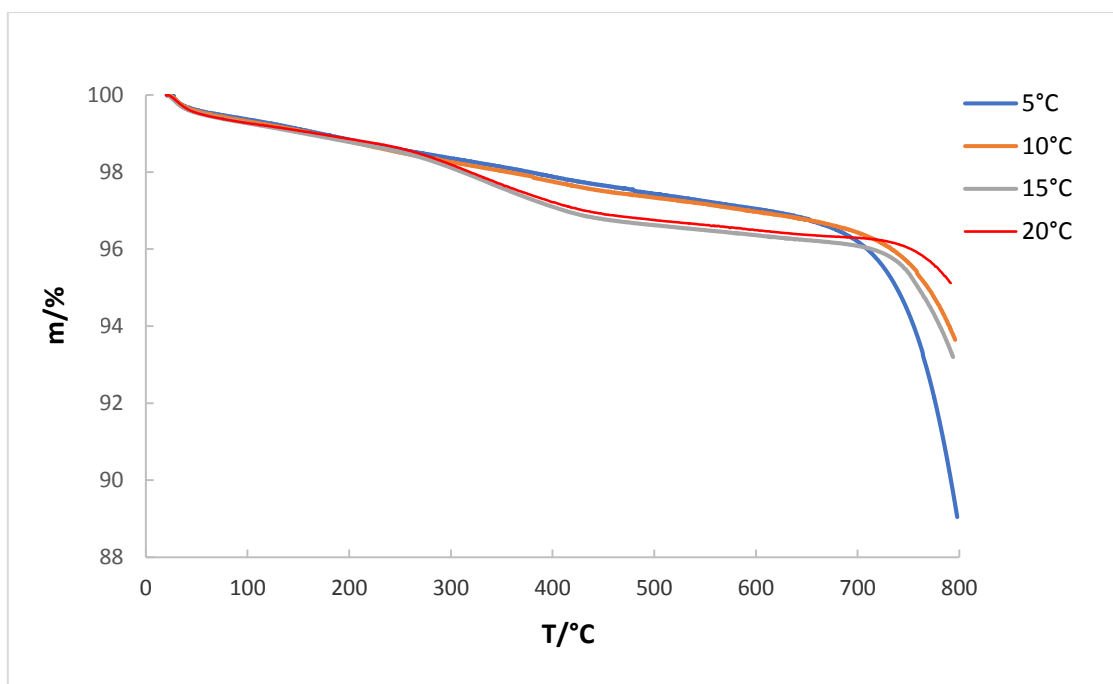
4.3. Termogravimetrijska analiza

Za analizu toplinske stabilnosti PPy/TiO₂ kompozita, korištena je termogravimetrijska analiza (TGA). Ispitivanja su provedena u inertnoj atmosferi dušika, na četiri brzine razgradnje: 5, 10, 15 i 20 °C/min. Rezultati su dani u tablicama 1. i 2. U tablici 1. prikazane su temperature početka razgradnje za pojedine uzorke (temperatura na kojoj je uzorak izgubio 5 % mase, T₉₅). Vidi se da je, što je brzina zagrijavanja veća, temperatura početka razgradnje T₉₅ pomaknuta k višim vrijednostima. Primjer termogravimetrijskih krivulja, za sve četiri brzine razgradnje, dan je na slici 17. za uzorak 90 min.

Vidljivo je da se pojavljuju izrazite razlike u mehanizmu razgradnje za uzorak PPy/TiO₂ 270 min u odnosu na ostala 2 uzorka. Ovaj uzorak izgubi 5 % mase već na 160 - 180 °C dok se kod uzoraka 90 min i 180 min to događa tek iznad 730 °C. Ova se razlika pripisuje povećanoj količini polipirola u kompozitu koji je nastao produljenim vremenom sinteze uzorka. Nadalje, vidljivo je da sadržaj ugljeniziranog ostatka opada s produljenjem vremena sinteze kompozita što također potkrepljuje zaključak da uzorak kompozita sintetiziranog 270 min sadrži najveći udio polipirola.

Tablica 1. Rezultati temperature početka razgradnje za pojedine uzorke i ostatak za svaki pojedini stupanj razgradnje

UZORAK	$\beta/^\circ\text{C min}^{-1}$	T ₉₅ /°C	ostatak/%
PPy/TiO ₂ , 90 min	5 °C	735	89,06
	10 °C	767	93,65
	15 °C	757	93,30
	20 °C	791	95,13
PPy/TiO ₂ , 180 min	5 °C	732	89,17
	10 °C	764	93,33
	15 °C	750	93,15
	20 °C	785	94,70
PPy/TiO ₂ , 270 min	5 °C	161	73,26
	10 °C	175	75,28
	15 °C	178	76,60
	20 °C	181	76,99



Slika 17. TG krivulje za uzorak PPy/TiO₂ 90 min

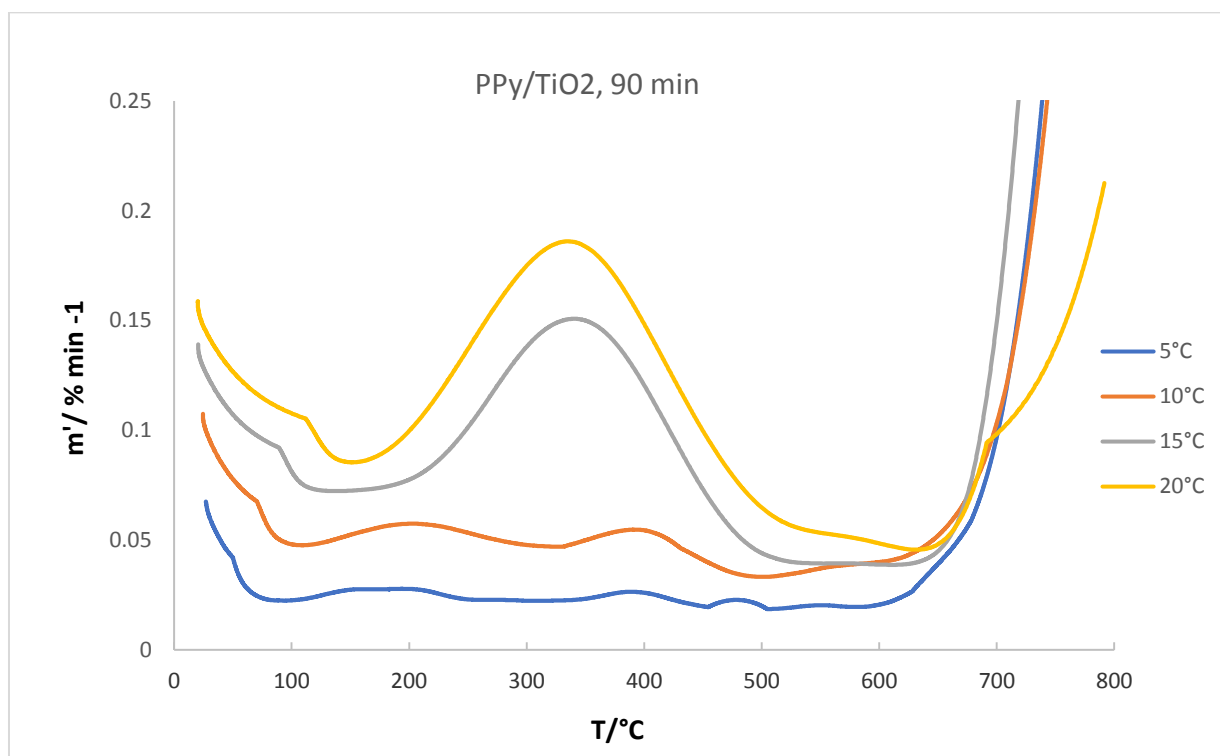
U tablici 2. prikazane su maksimalne temperature brzine razgradnje za svaki pojedini stupanj razgradnje. Razgradnja se za uzorke kompozita odvija u 3-4 stupnja.

Prvi stupanj razgradnje odgovara isparavanju zaostale vode, drugi stupanj odgovara razgradnji lanaca polipirola niže molekulske mase (oligomerima) dok sljedeći stupnjevi razgradnje (treći i četvrti) odgovaraju razgradnji lanaca polipirola više molekulske mase ili čak umreženim lancima polimera te lancima veće kristalnosti koji onda imaju veću temperaturnu stabilnost pa se razgrađuju na višim temperaturama.

Tablica 2. Rezultati maksimalne temperature brzine razgradnje za svaki pojedini stupanj razgradnje

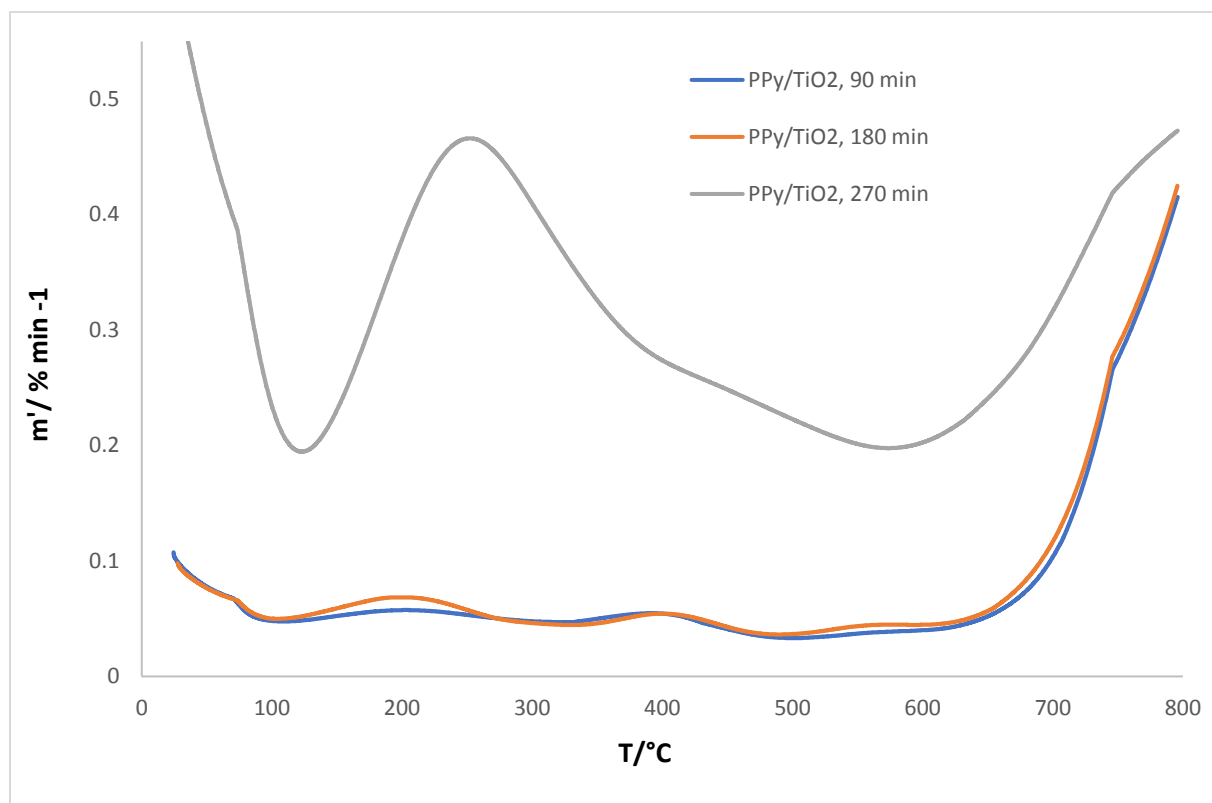
UZORAK	$\beta/^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$			
		T_{max1}	T_{max2}	T_{max3}	T_{max4}
PPy/TiO₂, 90 min	5 °C	27,8	191,64	400,37	716,72
	10 °C	24,5	208,07	401,38	717,09
	15 °C	22,62	346,93	764,6	
	20 °C	21,22	345,7	789,96	
PPy/TiO₂, 180 min	5 °C	28,13	208,79	388,02	719,12
	10 °C	28,11	210,36	407,51	786,91
	15 °C	30,95	210,13	412,37	770,99
	20 °C	29,98	226,47	735,26	
PPy/TiO₂, 270 min	5 °C	27,99	218,31		
	10 °C	38,24	259,94	794,68	
	15 °C	28,04	271,55	790,21	
	20 °C	27,94	277,91	788,48	

Derivirane termogravimetrijske krivulje za sve četiri brzine razgradnje, za uzorak PPy/TiO₂ 90 min, prikazane su na slici 18.



Slika 18. DTG krivulje za uzorak PPy/TiO₂ 90 min

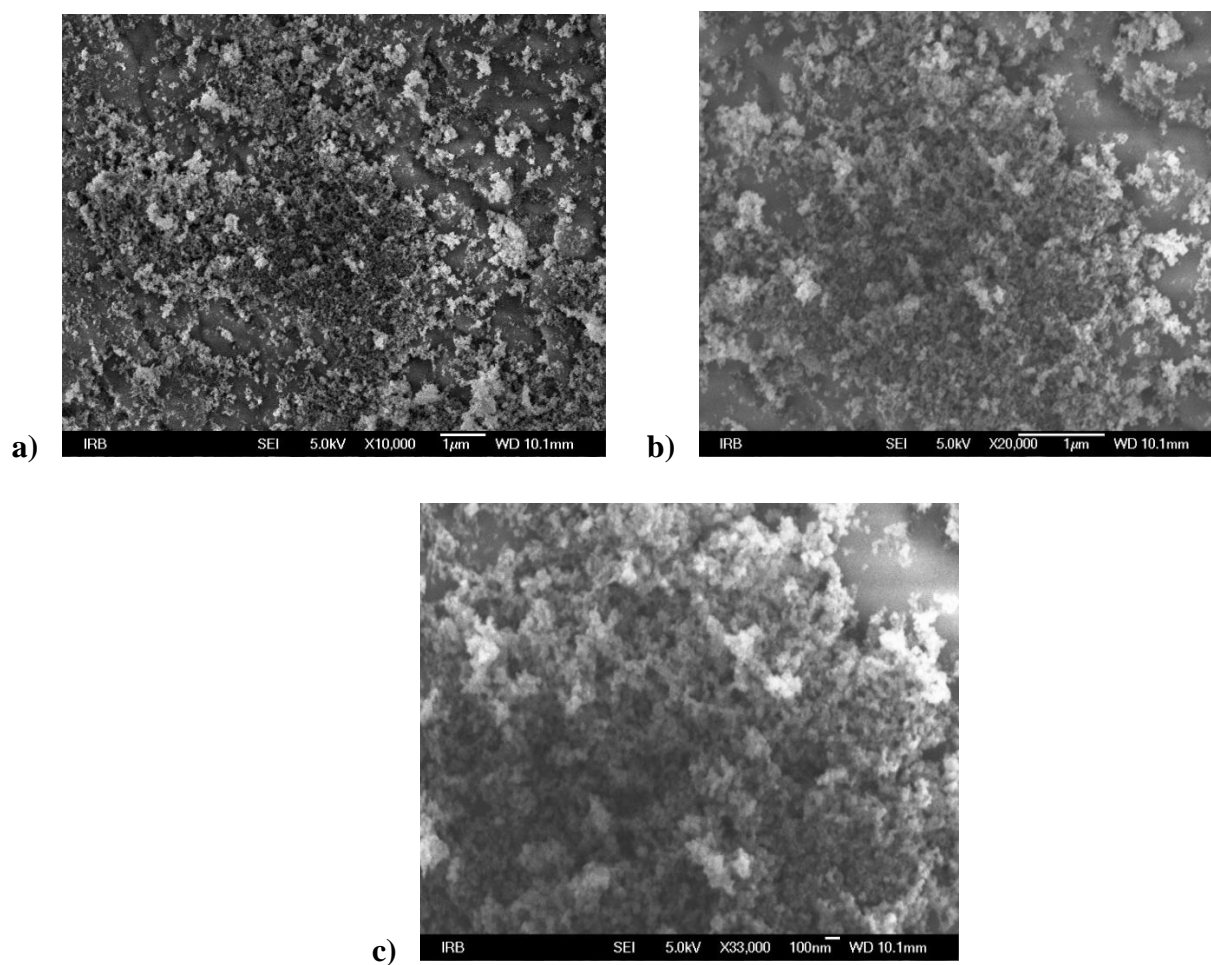
Usporedba dTG krivulja uzoraka kompozita, pri brzini razgradnje 10 °C/min, prikazana je na slici 19.



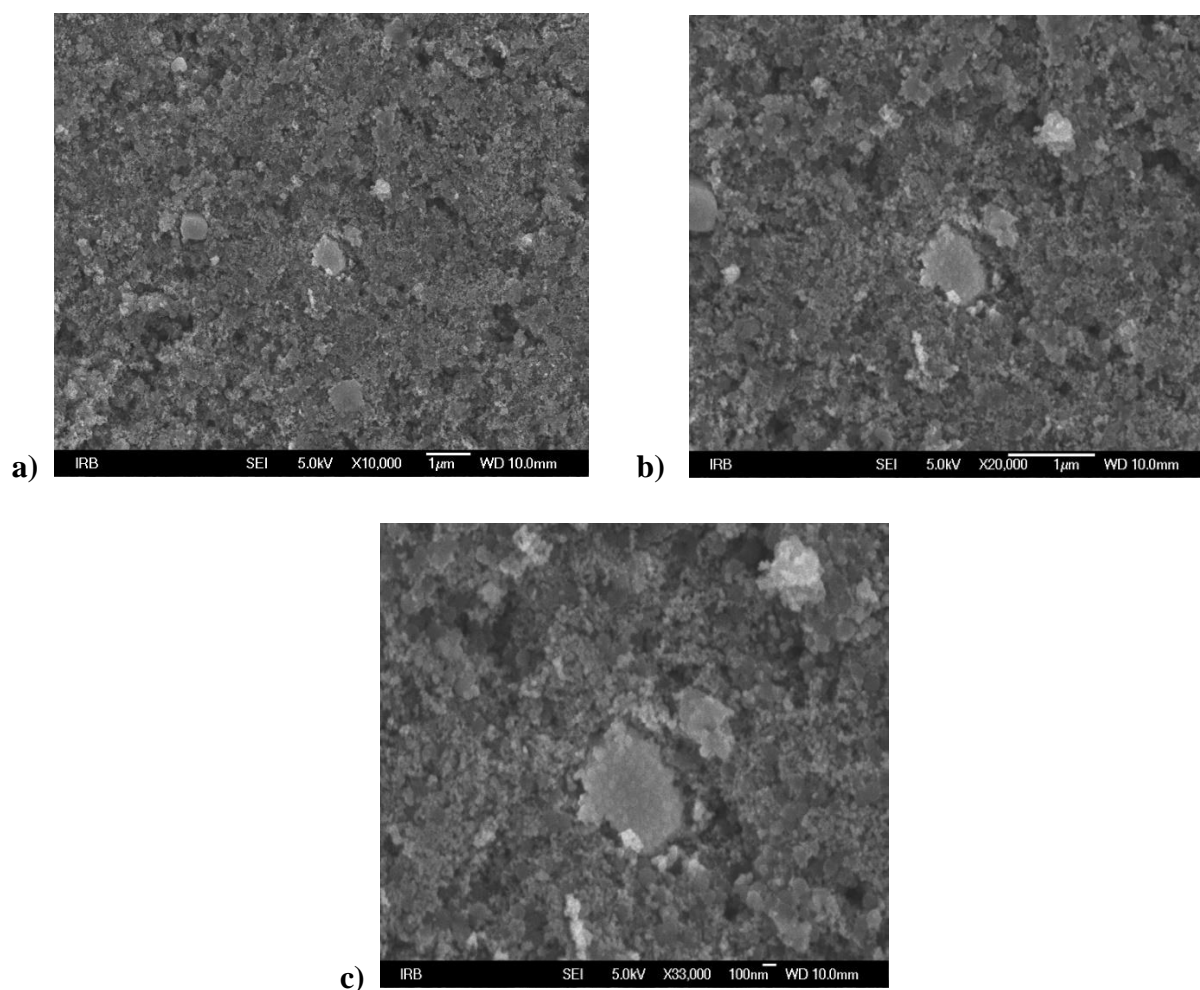
Slika 19. DTG krivulje uzoraka kompozita sintetizirani 90, 180 i 270 minuta pri brzini razgradnje 10 °C/min

4.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) pogodna je metoda kojom se karakterizira i analizira struktura i morfologija nekog materijala. Iz toga razloga snimljeni su uzorci kompozita PPy/TiO₂ sintetizirani 180 i 270 minuta, a njihove mikrografije prikazane su na slikama 20. i 21.



Slika 20. Mikrografije uzorka PPy/TiO₂ 180 min, povećanje a) 10000, b) 20000 i c) 33000 puta



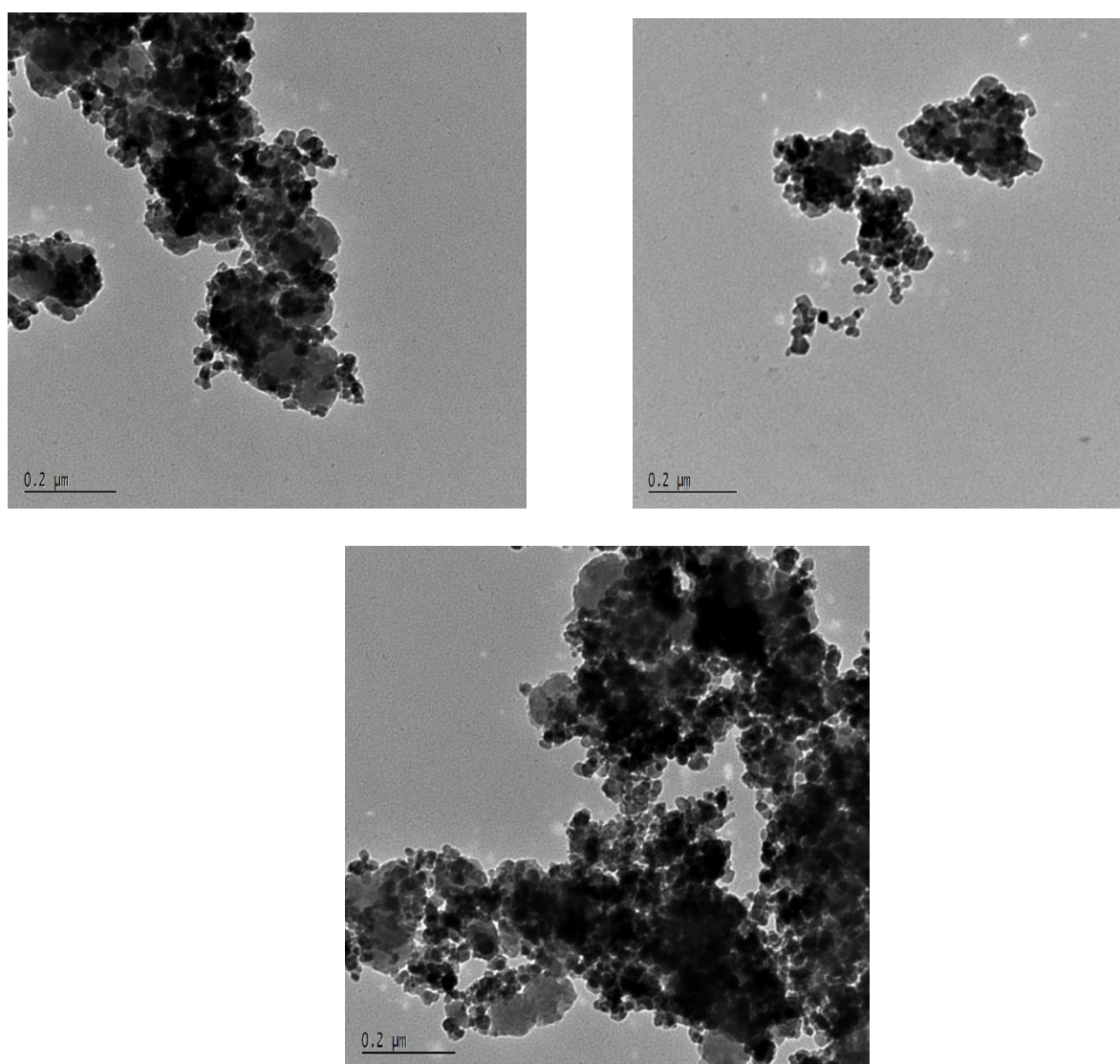
Slika 21. Mikrografije uzorka PPy/TiO₂ 270 min, povećanje a) 10000, b) 20000 i c) 33000 puta

Na mikrografijama kompozita PPy/TiO₂ vidljive su čestice TiO₂ na kojima polipirol čini površinski sloj. Uzorci kompozita PPy/TiO₂ sintetizirani 180 i 270 minuta snimljeni su na većim povećanjima i to 10000, 20000 i 33000 puta. Iz ovih mikrografija snimljenih na većim povećanjima opaža se nanometarska veličina čestica TiO₂, a to je posebno vidljivo na slikama 20.c. i 21.c., pri povećanju 33000 puta.

Iz literature je poznato da se kod ovakve vrste kompozita sloj polipirola nalazi na TiO₂ u obliku monomolekularnog tankog sloja (debljine čak samo oko 1 nm)³⁵. Iz toga razloga trebala bi se za detekciju koristiti veća povećanja i snažniji mikroskop (HRTEM mikroskop).

4.5. Transmisijnska elektronska mikroskopija

Transmisijnska elektronska mikroskopija (TEM) puno je osjetljivija tehnika od SEM analize i pruža veće mogućnosti za karakterizaciju. Kao što je već navedeno, iz literature³⁵ je poznato da bi se za detekciju uzoraka trebao koristiti snažniji mikroskop i veća povećanja. Zbog toga su uzorci kompozita PPy/TiO₂ snimljeni transmisijnskim elektronskim mikroskopom i prikazani su na slici 22.



Slika 22. Mikrografije uzorka kompozita PPy/TiO₂ sintetiziran 270 minuta

Na TEM mikrografijama uzorka kompozita PPy/TiO₂, koji je sintetiziran 270 minuta, nasumično je izmjereno oko 30 čestica. Vidljivo je da su čestice TiO₂ nanometarskih veličina te se raspon veličina ovih čestica kreće od 20 do 40 nm.

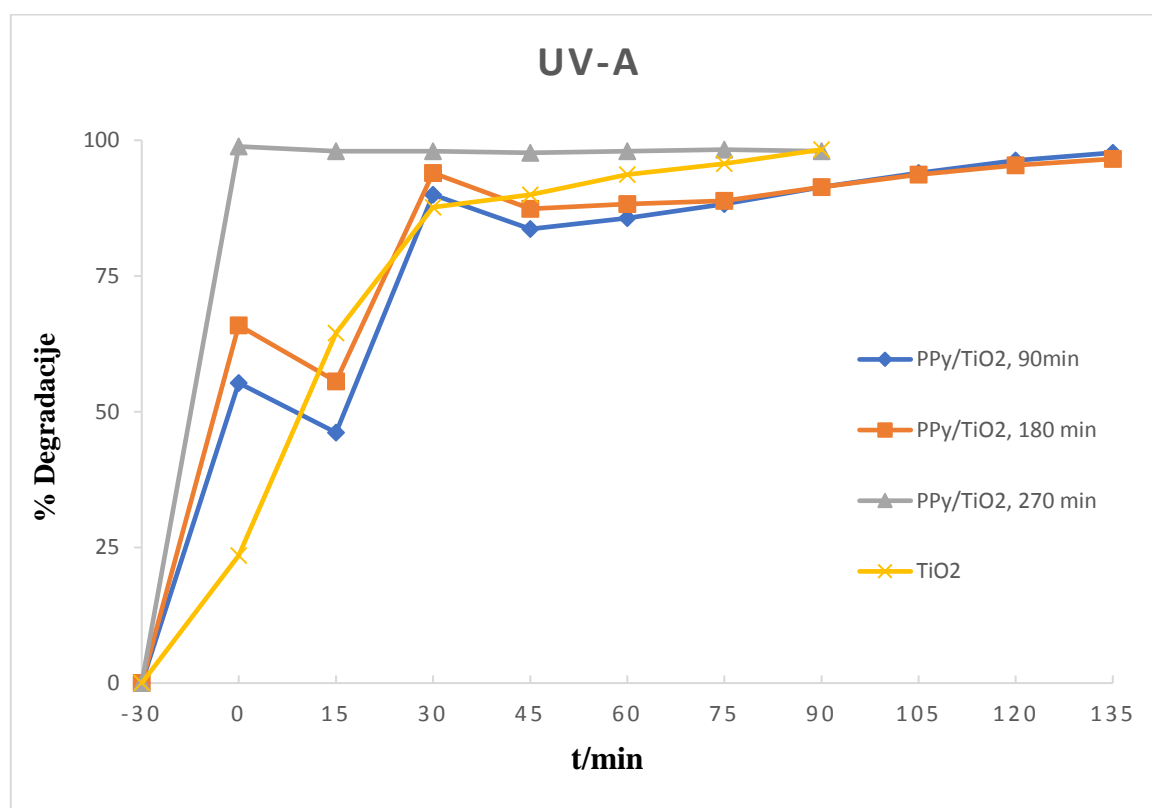
4.6. Određivanje fotokatalitičke aktivnosti

Fotokatalitičko djelovanje PPy/TiO₂ kompozita ispitano je u procesu razgradnje bojila Acid Blue 25. Stupanj degradacije boje Acid Blue 25 izračunat je prema izrazu (12):

$$\% \text{ degradacije} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (12)$$

gdje je c_0 – koncentracija boje na početku

c_t – koncentracija boje nakon određenog vremena reakcije fotokatalize.

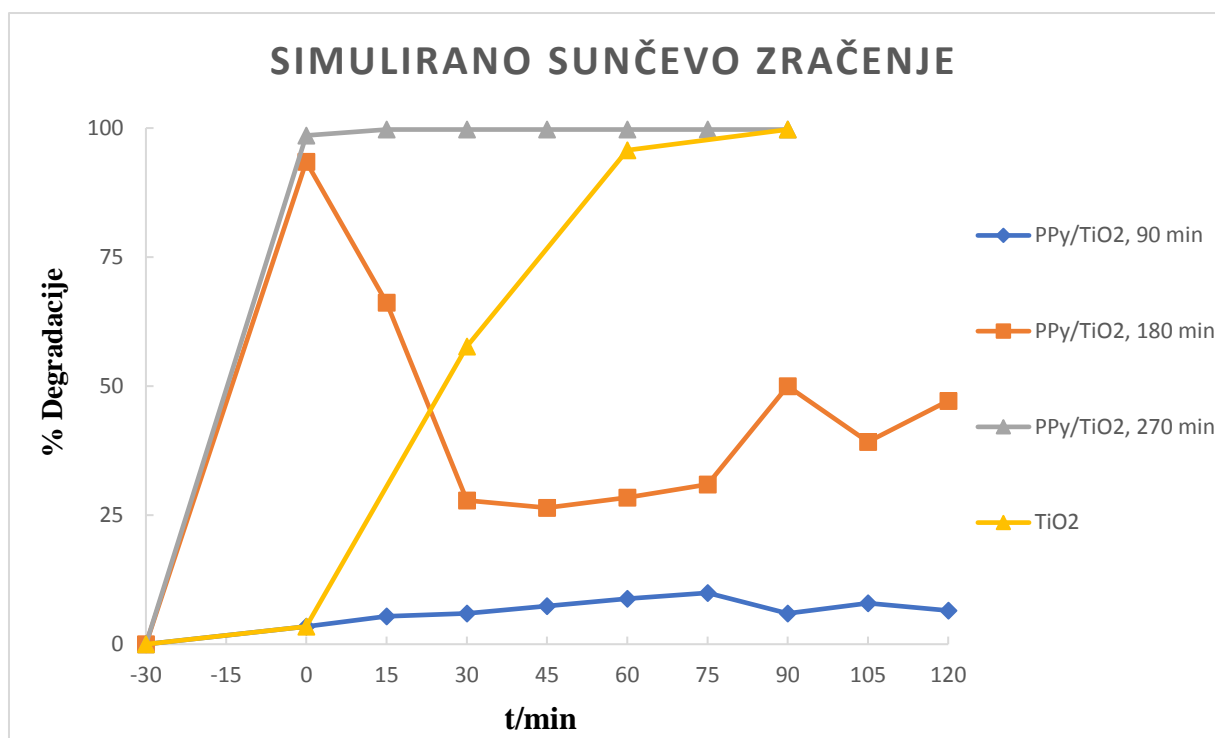


Slika 23. Stupanj degradacije bojila Acid Blue 25 na UV svjetlu, pri djelovanju različitih fotokatalizatora

Na slici 23. prikazani su usporedbeni rezultati za proces fotokatalize pri UV svjetlu, uz upotrebu fotokatalizatora sintetiziranih 90, 180 i 270 minuta te za čisti TiO_2 . Iz rezultata se primjećuje drugačiji mehanizam djelovanja pojedinih katalizatora. Uzorci kompozita PPy/ TiO_2 dosta adsorbiraju bojilo prije samog procesa fotokatalize. Brzina fotokatalize ovih uzoraka u početku se smanjila te se postupno povećavala. Prema tome, možemo zaključiti da su uzorci kompozita PPy/ TiO_2 sintetizirani 90 i 180 minuta uspješno razgradili bojilo nakon provedenih 135 minuta procesa fotokatalize. Čisti TiO_2 u početku manje adsorbira bojilo, a tijekom procesa fotokatalize razgradnja bojila se postupno povećava. Najučinkovitijim uzorkom pokazao se uzorak kompozita PPy/ TiO_2 sintetiziran 270 minuta što je i vidljivo na slici 23. Ovakva veća fotokatalitička moć uzorka PPy/ TiO_2 270 min u odnosu na čisti TiO_2 može se objasniti činjenicom da mali udio polipirola na površini TiO_2 može spriječiti agregaciju čestica TiO_2 i time se povećava specifična površina katalizatora koja može stupiti u dodir s UV svjetlom i razgraditi onečišćenja³⁵. Nadalje, na međupovršini TiO_2 i polipirola postoje jake međusobne interakcije tako da konjugirana struktura polipirola i njegova vodljivost mogu lako pridonijeti tome da počne rasti moć prijenosa elektrona u vodljivu vrpcu TiO_2 . Time započinje proces aktivacije TiO_2 fotokatalizatora, odnosno započinje proces nastajanja hidroksi radikala koji zatim iniciraju razgradnju organskog onečišćenja. U tablici 3. dana je usporedba učinkovitosti procesa fotokatalize na UV-A svjetlu, za 30 min fotokatalitičkog procesa. Iz rezultata je vidljivo da su u procesu razgradnje bojila Acid Blue 25 podjednako učinkoviti TiO_2 te kompozitni uzorci PPy/ TiO_2 .

Tablica 3. Usporedba učinkovitosti fotokatalizatora na UV- A svjetlu

<i>UV-A svjetlo</i>	
katalizator (t = 30 min)	% degradacije
TiO_2	87,68
PPy/ TiO_2 , 90 min	89,97
PPy/ TiO_2 , 180 min	93,98
PPy/ TiO_2 , 270 min	97,99



Slika 24. Stupanj degradacije bojila Acid Blue 25 na simuliranom Sunčevom zračenju, pri djelovanju različitih fotokatalizatora

Razgradnja boje Acid Blue 25 ispitana je za pripremljene katalizatore i pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja. Rezultati su dani na slici 24. Iz rezultata je vidljivo da je fotokatalizator PPy/TiO₂ 270 min vrlo učinkovit jer je potpuno razgradio onečišćenje u vodenoj otopini. Proces desorpcije nakon fotokatalize pokazao je da se boja, prethodno adsorbirana na fotokatalizator, učinkovito razgradila jer nije bilo otpuštanja boje u vodu nakon provedenog procesa desorpcije. Uzorak PPy/TiO₂ sintetiziran 90 min pokazuje vrlo nisku učinkovitost na simuliranom Sunčevom zračenju zbog vjerojatno nedovoljno polimera polipirola na površini TiO₂. U tablici 4. dana je usporedba učinkovitosti procesa fotokatalize na simuliranom sunčevom zračenju, za 30 min fotokatalitičkog procesa. Iz rezultata je vidljivo da je pri simuliranom Sunčevom zračenju učinkovitost TiO₂ puno manja, nego na UV-A svjetlu. Također je vidljivo da uzorci kompozita PPy/TiO₂ sintetizirani 90 i 180 min pokazuju vrlo nisku učinkovitost za razliku od uzorka koji je sintetiziran 270 minuta, a i od čistog TiO₂. Uzorak sintetiziran 90 min ima najmanju fotokatalitičku aktivnost i razgradi svega oko 6 % onečišćenja za 30 minuta dok uzorak sintetiziran 270 min ima najveću fotokatalitičku aktivnost i razgradi skoro 100 % onečišćenja za 30 minuta. Dakle, produljenjem vremena sinteze povećava se fotokatalitička moć ovih kompozitnih katalizatora.

Zaključno, uzorak fotokatalizatora sintetiziran 270 min vrlo je učinkovit na simuliranom Sunčevom zračenju što se tumači mogućnošću apsorpcije vidljivog svjetla polimera polipirola, prisutnog u kompozitu. Posebno dobra učinkovitost uzorka PPy/TiO₂ 270 min proizlazi iz njegove povećane apsorpcije u vidljivom dijelu spektra što je potkrijepljeno UV/Vis spektrom ovog uzorka (slika 16.).

Tablica 4. Uporedba učinkovitosti fotokatalizatora na simuliranom Sunčevom zračenju

<i>simulirano Sunčevo zračenje</i>	
katalizator (t = 30 min)	% degradacije
TiO ₂	57,67
PPy/TiO ₂ , 90 min	5,97
PPy/TiO ₂ , 180 min	24,84
PPy/TiO ₂ , 270 min	99,72

4.7. Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika

Na ispitivanim uzorcima kompozita PPy/TiO₂ provedeno je određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika (TOC) nakon procesa fotokatalize. TOC vrijednosti nakon procesa fotokatalize odnose se na preostale degradacijske produkte boje u vodi. U tablici 5. dani su rezultati određivanja ukupnog sadržaja organskog ugljika. Uspoređujući TOC vrijednost čiste boje prije fotokatalize i na temelju preostalog sadržaja organskog ugljika nakon procesa fotokatalize, vidljivo je da su uzorci kompozita PPy/TiO₂ sintetizirani 90, 180 i 270 minuta učinkoviti na UV-A svjetlu iz razloga što je TOC vrijednost manja u usporedbi s vrijednošću prije fotokatalize.

Vrlo učinkovit, na simuliranom Sunčevom zračenju, pokazao se uzorak PPy/TiO₂ sintetiziran 270 minuta jer je TOC vrijednost nakon fotokatalize najmanja i iznosi 2,071 mg C/l. Na temelju toga, može se zaključiti, da su rezultati dobiveni određivanjem fotokatalitičke aktivnosti pri

vidljivom svjetlu u skladu s ovim rezultatima dobiveni određivanjem TOC vrijednosti. Dakle, najučinkovitiji uzorak upravo je uzorak kompozita PPy/TiO₂ sintetiziran 270 minuta.

Tablica 5. Sadržaj ukupnog organskog ugljika u uzorcima otpadne vode, prije i nakon procesa fotokatalize na UV-A i simuliranom Sunčevom zračenju.

UZORAK	TOC / mg C/l
boja Acid Blue 25 (prije fotokatalize)	4,81
<i>UV-A svjetlo</i>	
PPy/TiO ₂ , 90 min	3,068
PPy/TiO ₂ , 180 min	2,923
PPy/TiO ₂ , 270 min	2,896
<i>simulirano Sunčevo zračenje</i>	
PPy/TiO ₂ , 90 min	4,807
PPy/TiO ₂ , 180 min	3,011
PPy/TiO ₂ , 270 min	2,071

4.8. Određivanje elektrovodljivosti

Polipirol je vodljivi polimer te je za sintetizirani kompozit PPy/TiO₂ 270 min izmjerena elektrovodljivost. Za fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora važno je odrediti koji je od sintetiziranih uzoraka kompozita PPy/TiO₂ najviše prekiriven polipirolom. Postoji mogućnost da, tijekom sinteze polimera kod nekih koncentracija, nije u potpunosti došlo do imobilizacije vodljivog polimera na površinu metalnog oksida, već dio zaostaje u otopini.

Višetrakim uzastopnim mjerenjem na uzorku kompozita PPy/TiO₂ sintetiziranog 270 minuta mjeren je otpor (R) te je izračunata srednja vrijednost koja je dana u tablici 6. Zatim je iz tako određenog otpora (R) određena električna otpornost (ρ) te je, konačno, iz dobivene električne otpornosti izračunata elektrovodljivost (κ). Sve izmjerene komponente za uzorak PPy/TiO₂ 270 min prikazane su u tablici 6.

Tablica 6. Vrijednosti otpora, električne otpornosti i elektrovodljivosti za uzorak PPy/TiO₂ sintetiziran 270 minuta

Uzorak	Otpor (R), Ω	Električna otpornost (ρ), $\Omega \text{ cm}$	Elektrovodljivost (κ), S cm^{-1}
PPy/TiO ₂ , 270 min	0,215	0,066	15,09

Iz rezultata danih u tablici 6. vidljivo je da uzorak PPy/TiO₂ sintetiziran 270 minuta pokazuje električnu provodnost i vodljivost što ukazuje na dobru raspodjelu polimera polipirola na površini TiO₂.

5. ZAKLJUČCI

- FTIR spektroskopijom utvrđen je nastanak kompozita PPy/TiO₂.
- UV/Vis spektroskopijom utvrđeno je da je u vidljivom području apsorpcija za PPy/TiO₂ kompozite puno jača nego za čisti TiO₂ te da produljenjem vremena polimerizacije raste apsorpcija u vidljivom području.
- Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da uzorci kompozita PPy/TiO₂ tijekom razgradnje pokazuju 3-4 stupnja razgradnje. Nadalje, što je brzina razgradnje veća, temperatura početka razgradnje T₉₅ pomaknuta je k višim vrijednostima.
- Na SEM i TEM mikrofijama uzorka kompozita PPy/TiO₂ sintetiziranih 180 i 270 minuta opaža se nanometarska veličina čestica, posebice na većim povećanjima.
- Svi uzorci sintetiziranih kompozita PPy/TiO₂ pokazuju učinkovitost razgradnje bojila AB25 na UV svjetlu.
- Kao najučinkovitiji uzorak za fotokatalizu na UV-A svjetlu, pokazao se uzorak PPy/TiO₂ sintetiziran 270 min. Ovaj se uzorak pokazao učinkovitijim čak i od čistog TiO₂ što se može objasniti činjenicom da mali udio polipirola na površini TiO₂ može spriječiti agregaciju čestica TiO₂.
- Uzorak fotokatalizatora sintetiziran 270 min vrlo je učinkovit na simuliranom Sunčevom zračenju što se tumači mogućnošću apsorpcije vidljivog svjetla polimera polipirola, prisutnog u kompozitu. Posebno dobra učinkovitost uzorka PPy/TiO₂ 270 min proizlazi iz njegove povećane apsorpcije u vidljivom dijelu spektra što je dokazano UV/Vis karakterizacijom ovog uzorka.
- Dobra učinkovitost uzorka kompozita PPy/TiO₂ 270 min na simuliranom Sunčevom zračenju utvrđena je i TOC vrijednošću nakon fotokatalize koja je najmanja i iznosi 2,071 mg C/l. Ovi rezultati u skladu su s rezultatima dobivenim određivanjem fotokatalitičke aktivnosti pri vidljivom svjetlu.
- Iz rezultata je vidljivo da uzorak PPy/TiO₂ sintetiziran 270 minuta pokazuje električnu provodnost i vodljivost što ukazuje na dobru raspodjelu polimera polipirola na površini TiO₂.

6. SIMBOLI

A	apsorbancija
AB25	Acid Blue 25
Ag	srebro
Al	aluminij
Au	zlato
c	koncentracija tvari u uzorku
c ₀	koncentracija boje na početku
c _t	koncentracija boje nakon određenog vremena reakcije fotokatalize
CaCO ₃	kalcijev karbonat
CB	vodljiva vrpca
CdS	kadmijev sulfid
cm	centimetar
CO ₂	ugljičkov dioksid
d	debljina listova, cm
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija
DTA	diferencijalna termička analiza
e ⁻	elektron
eV	elektron volt
EM	elektromagnetsko zračenje
E _g	energija zabranjene zone
E _{VB}	energija vodljive vrpce

Fe	željezo
Fe ₂ O ₃	željezov oksid
FeCl ₃	željezov klorid
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
h ⁺	šupljina
H ₂ O	molekula vode
H ₃ BO ₃	borna kiselina
HOMO	najviša popunjena molekulska orbitala
hν	kvant zračenja
I	intenzitet propuštenog svjetla
I ₀	intenzitet upadnog svjetla
IR	infracrveno zračenje
KBr	kalijev bromid
KP	vodljivo područje
L	duljina
LUMO	najniža nepopunjena molekulska orbitala
MgO	magnezijev oksid
MO	molekulska orbitala
n	cijeli broj
nm	nanometar
NaCl	natrijev klorid

NMR	nuklearna magnetska rezonancija
P(Ac)	poliacetilen
PAN	poli(akrilonitril)
PPy	polipirol
POT	prirodne organske tvari
R	otpor
SiC	silicijev karbid
SiO ₂	silicijev (IV) oksid
SEM	scanning electron microscopy (pretražna elektronska mikroskopija)
TEM	transmisijska elektronska mikroskopija
TGA	termogravimetrijska analiza
TiO ₂	titanijev dioksid
TOC	ukupni organski ugljik
UV	ultraljubičasto zračenje
UV-A	dugovalno područje ultraljubičastog zračenja
V	volt
VB	valentna vrpca
VP	valentno područje
Vis	vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja
WO ₃	volframov oksid
ZnO	cinkov oksid

ε	molarna apsorptivnost
κ	električna provodnost
λ	valna doljina
ρ	električna otpornost

7. LITERATURA

1. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997., str. 1-6.
2. Čatić, I., Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006., str. 1-2.
3. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
4. Laboratorijske vježbe iz kolegija, Kemija prirodnih i sintetskih polimera, Dio III. Kemija sintetskih polimera.
5. Bakhshi, A.K., Balla, G., Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century, J. Sci. Ind. Res. India, **63** (2014) 715–728.
6. Mandić, Z., Kraljić Roković, M., Praktikum iz vodljivih polimera, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.
7. Lua, X., Zhanga, W., Wang, C., Wen, T.-C., Wei, Y., One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications, Progress in Polymer Science **36** (2011) 671–712.
8. http://repositorij.fsb.hr/195/1/08_12_2006_Buergler_doktorat.pdf (pristup: 22. svibnja 2017.)
9. Balint, R., Cassidy, N. J. , Cartmel, S. H., Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering, Acta Biomaterialia **10** (2014) 2341–2353.
10. Jeeju, P.P., Varma, S.J., Xavier, P.A.F., Sajimol, A.M., Jayalekshmi, S. (2012) Novel polypyrrole films with excellent crystallinity and good thermal stability. Mater Chem Phys. **134**, 803-808.
11. Kraljić Roković, M., Laboratorijske vježbe iz kolegija, Vodljivi polimeri – sintetski metali, Dio III. Kemijska sinteza polipirola, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
12. Totito, T.C., Photocatalytic activity of supported TiO₂ nanocrystals, Department of Chemistry, University of the Western Cape, Južnoafrička Republika, disertacija, 2013.
13. URL: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0367-598X/2003/0367-598X0311511J.pdf> (pristup: 10. svibnja 2017.)
14. Macan, J., Kompozitni materijali, Interna skripta za studente, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
15. Čatić, I.: Polimerni kompoziti primjer suvremenog materijalstva, u: Materijali i tehnologijski razvoj, uredio T. Filetin, Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb, 2002., str 130-137.

16. Ivanković, M., Polimerni nanokompoziti, časopis za plastiku i gumu, **28** (2007) 156-167.
17. Ivanković, M., Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2011.
18. Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D., Understanding TiO₂ Photocatalysis, Mechanisms and Materials, Chem. Rev., **114** (2014) 9919–9986.
19. Ljubas, D., Tehnološka primjena sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000., str.15.
20. Šips, V., Uvod u fiziku čvrstog stanja, Školska knjiga, Zagreb, 1991. str.25.
21. Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija I. dio. IX. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str.74.
22. Hamal, D. B., Kalabunde, K. J., Synthesis characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon and sulfur – doped TiO₂, J. Colloid. Interf. Sci., **311** (2007) 541-522.
23. Choi, H., Al-Abed, S.R., Dionysiou, D. D., Stathatos, E., Lianos, P., TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, *Sustainability Science and Engeneering*, **2** (2010) 229-254.
24. Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D., A., TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, **63** (2008) 515-582.
25. Tomašić, V., Jović, F., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za pročišćavanje zraka, *Kem. Ind.*, **60** (2011) 387-403.
26. Chen, X., Synthesis and investigation of novel nanomaterials for improved photocatalysis. Ph.D.thesis, Case Western Reserve University, Celeveland, Ohio, 2005., str.145.
27. Hrnjak – Murgić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2004.
28. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnoliški fakulutet Sveučilišta u Splitu, Split 2010.
29. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 516-540.
30. Pine, S.H., Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994., 1095-1113.

31. Vranješ Penava N., Struktura i svojstva polimernih materijala, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
32. Mršić, G., Žugaj, S., Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), Policijska i sigurnost, **16** (2007) 179-200.
33. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=17657> (pristup: 14. svibnja 2017.)
34. Yuvaraj, H., Park, E. J., Gal, Y.S., Lim, K.T., Synthesis and characterization of polypyrrole–TiO₂ nanocomposites in supercritical CO₂, Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects., **313–314** (2008) 300–303.
35. Luo, Q., Li, X., Wang, D., Wang, Y., An, J, Photocatalytic activity of polypyrrole/TiO₂ nanocomposites under visible and UV light, J. Mater. Sci., **46** (2011) 1646-1654.

8. ŽIVOTOPIS

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Obrazovanje:

- 2015. - studentica diplomskog studija,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- 2011. - 2015. prvostupnica kemijskog inženjerstva,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- 2007. - 2011. Opća gimnazija „Fran Galović“, Koprivnica

Sudjelovanje na skupovima:

- ❖ Jasmina Stjepanović, Martina Perlog; Fotokatalitičko djelovanje kompozitnog materijala polipirrol/titanijev dioksid // 3. Simpozij studenata kemičara, Prirodoslovno matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb, 2016. (usmeno izlaganje, sažetak)
- ❖ Ljerka Kratofil Krehula, Stjepko Krehula, Vanja Gilja, Andrea Husak, Martina Perlog, Jasmina Stjepanović, Sniježana Šuka, Zlata Hrnjak-Murgić; Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Polypyrrole/TiO₂ and Polypyrrole/ZnO Composites // 80th Prague Meeting on Macromolecules - Self- Assembly in the World of Polymers, Prag, 2016., 143-143 (poster, sažetak)
- ❖ Sudjelovanje na 7. radionici „Polimeri iz perspektive kemičara i strojara“ pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Jelene Macan (FKIT), Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2017. (sudionik)